



**Уральский  
федеральный  
университет**

имени первого Президента  
России Б.Н.Ельцина

**Институт новых материалов  
и технологий**

**Н. Г. РОССИНА  
Н. А. ПОПОВ  
М. А. ЖИЛЯКОВА  
А. В. КОРЕЛИН**

# **КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ**

**В 2 частях**

**Часть 1**

**Методы исследований  
коррозионных процессов**

**Учебно-методическое пособие**



Министерство науки и высшего образования  
Российской Федерации  
Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина

Н. Г. Россина, Н. А. Попов, М. А. Жиликова, А. В. Корелин

# **КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ**

В 2 частях

## **Часть 1**

### **Методы исследований коррозионных процессов**

Учебно-методическое пособие

Рекомендовано методическим советом  
Уральского федерального университета  
для студентов вуза, обучающихся  
по направлениям подготовки  
22.03.01 — Материаловедение и технология материалов;  
22.03.02 — Metallургия

Екатеринбург  
Издательство Уральского университета  
2019

УДК 620.19-047.42(075.8)

ББК 34.66-01я73

К68

Авторы:

Н. Г. Россина, Н. А. Попов, М. А. Жиликова, А. В. Корелин

Рецензенты:

проф., д-р физ.-мат. наук *В. Г. Пушин* (руководитель отдела главного научный сотрудник лаборатории металловедения цветных сплавов Института физики металлов УрО РАН);

проф., д-р физ.-мат. наук *И. Г. Кориунов* (заведующий кафедрой физики Уральского государственного горного университета)

Научный редактор проф., д-р техн. наук А. А. Попов

**Коррозия и защита металлов.** В 2 ч. Ч. 1. Методы исследований коррозионных процессов : учебно-методическое пособие/ Н. Г. Россина, Н. А. Попов, М. А. Жиликова, А. В. Корелин. Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2019. — 108 с.

ISBN 978-5-7996-2578-8 (ч. 1)

ISBN 978-5-7996-2577-1 (общ.)

В первой части учебно-методического пособия кратко изложена теория коррозионных процессов, методы коррозионных исследований, используемые при изучении различных видов коррозионных разрушений металлов и сплавов. Даны описания экспериментальных способов исследования коррозии на основе принятых в науке и практике рекомендаций, международных и государственных стандартов с использованием современного высокотехнологичного исследовательского оборудования.

Вторая часть пособия включает в себя экспериментальные электрохимические методы исследований процессов коррозии: определение потенциалов коррозии, контролирующих стадий коррозионных процессов, изучение межкристаллитной и питтинговой коррозии (локальных видов коррозионных разрушений), определение скорости коррозионных процессов.

Библиогр.: 20 назв. Рис. 18. Табл. 3. Прил. 5.

УДК 620.19-047.42(075.8)

ББК 34.66-01я73

ISBN 978-5-7996-2578-8 (ч. 1)

ISBN 978-5-7996-2577-1 (общ.)

© Россина Н. Г., Попов Н. А.,  
Жиликова М. А., Корелин А. В., 2019

© Уральский федеральный  
университет, 2019

## Введение

---

**К**оррозия — процесс и результат физико-химического взаимодействия материала со средой. Коррозия приводит к изменению свойств как самого металла (в основном к ухудшению свойств конструкционного материала), так и среды или технической системы, частью которой этот материал является. Такое определение соответствует международному стандарту ISO 8044. По этой же номенклатуре коррозионным эффектом называют изменение в любой части коррозионной системы, вызванное коррозией. При этом коррозионным повреждением называют коррозионный эффект, не совместимый с назначением металла, среды или технической системы, частью которой он является. Как следует из определения термина «коррозия», корродировать, т. е. разрушаться под действием внешней среды, могут любые материалы: стекло, бетон, пластмассы и т. д. В данной работе рассматриваются вопросы коррозии только металлов: под термином «металл» понимают как чистые металлы, так и стали, сплавы и металлические покрытия.

Коррозия — неконтролируемый самопроизвольный процесс с негативным результатом, в то время как травление, очистка поверхности, получение солей растворением металла в кислотах или под действием тока имеют тот же механизм, что и коррозионный процесс, но коррозией не называются.

Эффективность методов борьбы с коррозией напрямую зависит от правильного определения механизма коррозионного

разрушения, влияния внешних и внутренних факторов на скорость коррозионного процесса, а также выбора адекватного способа защиты металла или сплава от коррозии в конкретных условиях эксплуатации.

При сравнительных коррозионных испытаниях используются способы определения коррозионных поражений металлов и сплавов: химические и ускоренные электрохимические методы — в соответствии с современными научными достижениями науки о коррозии и общепринятыми международными (ISO) и национальными (NACE, DIN, АСТМ и др.) стандартами и ГОСТами.

---

# 1. Методы коррозионных исследований

---

## 1.1. Характеристика методов исследования коррозии

---

**С**огласно международному стандарту ISO 8044 коррозионное испытание — это испытание для оценки коррозионного поведения металла, загрязнения среды продуктами коррозии, эффективности защиты от коррозии или коррозивности среды.

Целью коррозионных испытаний является определение долговечности данного конструкционного материала в условиях эксплуатации. При коррозионных исследованиях решаются следующие задачи:

- раскрытие механизма коррозионного процесса, который может быть химическим, электрохимическим или смешанным химически-электрохимическим;
- установление наиболее агрессивного компонента внешней среды (ионы хлора, фтора, кислоты серная, соляная или их кислотные остатки,  $O_2$ ,  $CO_2$ , пары  $H_2O$  и др.);
- определение контроля коррозионного процесса (кинетического, диффузионного или смешанного в случае химической коррозии) или одного из основных практических случаев контроля электрохимических коррозионных процессов (катодного при основной роли перенапряжения при разряде деполяризатора или его диффузии, анодного или омического и т. д.);

- установление влияния основных внутренних (материала, структуры, состояния поверхности и др.) и внешних (состава коррозионной среды, температуры, давления скорости движения среды и т. д.) факторов на коррозионную стойкость металла или сплава;
- выбор наилучшего конструкционного материала для применения в определенных условиях с учетом требуемых эксплуатационных свойств (технологических, коррозионных характеристик, стоимости);
- сравнение коррозионной агрессивности среды по отношению к одному или нескольким металлическим материалам;
- проверка методов защиты от коррозии, (определение эффективности противокоррозионного легирования, применения ингибиторов коррозии или электрохимической защиты, проверка надежности защитных покрытий и т. д.);
- проверка качества выпускаемой продукции в отношении коррозионной стойкости (контроль нержавеющей стали на отсутствие склонности к межкристаллитной коррозии, проверка сварных соединений на контактную коррозию, проверка качества защитных покрытий и т. д.).

При коррозионных испытаниях металлов и покрытий решаются следующие задачи (по ISO):

- изучение модельных систем для нахождения общих закономерностей, характеризующих коррозионные свойства металлов и покрытий;
- испытание новых марок металлов и видов покрытий параллельно с испытаниями лучших серийных материалов;
- структурные испытания металлов и покрытий для контроля их качества на производстве или в лаборатории;
- испытания в различных условиях эксплуатации для накопления экспериментальных данных с целью создать методы прогнозирования коррозионного поведения металлов, долговечности покрытий.



## 1.2. Классификация методов коррозионных испытаний

---

По общему характеру исследований методы подразделяются на три группы:

- 1) лабораторные исследования;
- 2) внелабораторные исследования;
- 3) эксплуатационные исследования (испытания машин, аппаратов, сооружений и средств защиты в эксплуатационных условиях).

Лабораторные методы исследований являются наиболее разработанными и совершенными. Результаты таких испытаний легче всего воспроизводятся, поэтому их можно *стандартизировать*. Для лабораторных методов испытаний на коррозию разработаны ГОСТы, которые в настоящее время согласуются с международными стандартами ISO, NACE, DIN, СТ СЭВ и т. д.

Обычно коррозионные исследования проводят в следующей последовательности: лабораторные, внелабораторные (в природных условиях), эксплуатационные.

По продолжительности исследований методы коррозионных испытаний разделяются на две группы:

- длительные — соответствуют по продолжительности эксплуатационным условиям;
- ускоренные — проводятся в искусственных условиях, ускоряющих коррозионные процессы, которые протекают в эксплуатационных условиях (ускорить испытания возможно за счет облегчения протекания контролируемых процессов, но без изменения характера коррозионного процесса).

На практике находят применение оба этих метода исследований, дополняющие и контролируемые друг друга. Сопоставление результатов ускоренных и длительных исследований позволяет в ряде случаев получить для них соответствующий коэффициент перерасчета, что иногда освобождает от необходимости проведения длительных испытаний.

### **1.2.1. Качественные и количественные показатели коррозионного разрушения металлов**

К качественным показателям коррозии относятся:

- визуальные наблюдения с описанием, фотографированием и наблюдениями за изменением внешнего вида;
- микроисследование для установления характера коррозии, наличия питтинговой, межкристаллитной или иных видов коррозии;
- применение различных индикаторов, в том числе цветных, для определения катодных и анодных зон корродирующей поверхности.

К количественным показателям относятся:

- показатель склонности к коррозии;
- глубинный (с помощью снятия профилограмм);
- изменения массы (гравиметрический);
- объемный (по выделению водорода или поглощению кислорода);
- очаговый (по расчету количества язв, питтингов);
- токовый показатель (по плотности коррозионного тока);
- механический (по изменению механических характеристик металла);
- по изменению электросопротивления в процессе коррозии;
- оптический (отражательный) показатель — выраженное в процентах изменение отражательной способности поверхности металла за определенное время коррозионного процесса.

Для изучения равномерной коррозии металлов и количественного выражения ее скорости выбор показателя скорости коррозии не имеет принципиального значения и делается на основании применяемого метода исследования, имеющейся измерительной аппаратуры, необходимой точности измерений и т. д.

В случае неравномерной местной коррозии металла выбор показателя коррозии имеет существенное значение. Точечная кор-

розия (питтинговая) может быть выражена количественно только с помощью показателя склонности к коррозии, очагового и глубинного. Наличие межкристаллитной коррозии металла может быть установлено и количественно выражено с помощью глубинного, прочностного показателя и изменения электросопротивления в сочетании со структурными микроисследованиями.

Скорость коррозии металла, выраженная с помощью одного из количественных показателей, является средней скоростью коррозии за время  $\tau$ .

Данные коррозионных исследований должны сопровождаться достаточно полной характеристикой металла, коррозионной среды, условий испытаний, временем исследований.

Характеристика изучаемого металла включает в себя сведения о его химическом составе (основных составляющих и примесях), структуре (характере структуры, величине зерна и его структурных составляющих, характере и количестве неметаллических включений), способе изготовления, термообработке, характере и степени деформации, методе обработки и степени чистоты поверхности, происхождении (технологии плавки).

Характеристика коррозионной среды должна содержать данные о составе, концентрации и рН раствора, а также о квалификации применяемых реактивов, условиях исследования, данных о температуре, газовой атмосфере, скорости перемешивания раствора и др.

Время испытаний имеет очень большое значение, так как в определенные моменты времени скорость коррозии может быть различной: чем дольше идет эксперимент, тем более усредненное значение скорости коррозии мы получаем при исследованиях.

Сравнивать различные металлы по значению скорости коррозии в данной среде можно лишь в том случае, если кривые кинетики коррозии, т. е. кривые «коррозия (изменение массы с единицы площади поверхности) — время» или «скорость коррозии — время» имеют близкий характер. При сравнении средних скоростей коррозии трех металлов с различным ха-

рактором кинетических кривых (рис. 1.1) при длительности испытаний  $\tau_1$  наиболее стойким является металл 3, наименее стойким — металл 1, а при большей длительности испытаний наоборот — наиболее стойким окажется металл 1, наименее стойким — металл 3. Поэтому для надежного суждения о коррозионной стойкости металла желательно иметь не отдельные значения скорости коррозии, а кривую кинетики процесса, т. е. кривую «коррозия — время». В связи с этим особенно полезны методы, позволяющие получить эту кривую от одного образца: метод периодического, или непрерывного, взвешивания образца корродирующего металла, объемные методы и др.

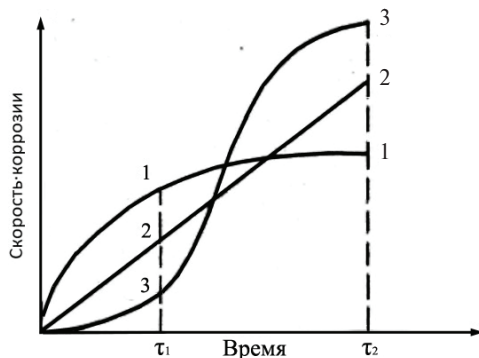


Рис. 1.1. Кинетика коррозии трех металлов:

1 — затухание коррозии во времени; 2 — постоянная скорость коррозии во времени; 3 — увеличение скорости коррозии во времени

### 1.2.2. Сравнительность коррозионных исследований

Коррозионные исследования рекомендуется проводить одновременно, поскольку в ряде случаев трудно точно воспроизвести все условия таких исследований и провести их как сравнительные: коррозионную стойкость новых сплавов сравнивать со стойкостью наиболее распространенных и хорошо изучен-

ных сплавов; эффективность противокоррозионного легирования определять путем сравнения с коррозионной стойкостью нелегированного металла; защитный эффект замедлителей коррозии оценивать по скорости коррозии металла в электролите с добавкой замедлителя и без нее; влияние напряжений и деформаций на коррозионный процесс оценивать относительно коррозии металла в их отсутствии и т. д.

Поверхность образцов металлов перед их исследованием обычно подвергают предварительной подготовке (зачистке, обезжириванию и т. п.). Особое внимание при сравнительных коррозионных испытаниях обращают на *стандартность, одинаковость предварительной подготовки* поверхности всех исследуемых металлических образцов.

Для качественной и количественной оценки коррозионной стойкости металлов и средств защиты в определенных условиях шкал коррозионной стойкости наиболее распространенной и рекомендуемой ГОСТ 13819–84 является десятибалльная шкала коррозионной стойкости металлов (табл. 1.1).

Таблица 1.1

**Десятибалльная шкала коррозионной стойкости металлов  
(по ГОСТ 13819–84)**

Группа стойкости	Скорость коррозии, мм/год	Балл
Совершенно стойкие	Менее 0,001	1
Весьма стойкие	Свыше 0,001 до 0,005	2
	Свыше 0,005 до 0,01	3
Стойкие	Свыше 0,01 до 0,05	4
	Свыше 0,05 до 0,1	5
Пониженно-стойкие	Свыше 0,1 до 0,5	6
	Свыше 0,5 до 1,0	7
Малостойкие	Свыше 1,0 до 5,0	8
	Свыше 5,0 до 10,0	9
Нестойкие	Свыше 10,0	10

При грубой оценке коррозионной стойкости металлов надлежит руководствоваться группами стойкости, а при более точной оценке — баллами.

Глубинный показатель коррозии, с помощью которого по десятибалльной шкале выражается скорость коррозии металлов, измеряется непосредственно при помощи профилометра или в случае равномерной коррозии получается в результате пересчета из других показателей коррозии.

Десятибалльная шкала коррозионной стойкости металлов не является универсальной, так как многие отрасли техники (котло-, приборостроение, химическая промышленность) имеют свои допуски на коррозию, которыми и надлежит руководствоваться в соответствующих случаях. Допуски, в свою очередь, в значительной степени зависят от характера оборудования. Так, в химической промышленности для часто сменяемых металлических деталей (барботеры, сифоны и др.) допустимое значение скорости коррозии составляет 6 мм/год, в то время как для металлических воздухопроводов эта скорость не должна превышать 0,05 мм/год.

При проведении коррозионных исследований необходимо использовать физическое и математическое моделирование.

Физическое моделирование коррозии сводится к воспроизведению процесса коррозии в эксплуатационных или искусственно созданных условиях. Причем чем ближе эти условия к эксплуатационным, тем точнее полученные результаты. Недостатком такого метода моделирования часто является отсутствие надежных методик переноса результатов с физической модели процесса на реальную конструкцию.

Математическое моделирование предусматривает построение математической модели процесса коррозии.

В рассматриваемом случае **математическая модель** — совокупность соотношений, связывающих характеристики коррозионного процесса с различными внешними и внутренними факторами, влияющими на развитие коррозии.

Следует отметить успешное применение методов математического планирования эксперимента в исследованиях влияния как отдельных компонентов сплавов или примесей, так и совместного влияния этих элементов на коррозионное поведение сплава. Эти методы используют также для выяснения допустимого содержания примесей (метод Бокса — Уильсона), для исследований зависимости коррозионной стойкости металла от состава многокомпонентной среды (метод симплексной решетки Шеффе), для построения математической модели атмосферной коррозии металлов (ИФХ АН СССР) и других исследований.

**Планирование эксперимента** — это средство построения математических моделей различных процессов, в том числе и коррозионных, способ сокращения времени и средств, повышение производительности труда исследователя.

Для повышения точности эксперимента необходимо проводить параллельно несколько опытов, количество которых должно быть не менее трех, а в ряде случаев и значительно больше. Огромное значение имеет вид образцов для исследований. Форма и размеры часто определяются целями и задачами испытаний, всегда оговариваются в ГОСТах и при стандартных испытаниях. Вид образцов также зависит от цели исследований.

### **1.3. Обработка результатов измерений**

---

Результаты измерений, как правило, подлежат дополнительной обработке — аналитической (пересчет электродных потенциалов на водородную шкалу, расчет показателя скорости коррозии и т. п.) и графической (графическое изображение результатов измерений, спрямление кривых при помощи функциональных сеток, представление результатов измерений с помощью уравнений). При расчетах особое внимание следует обращать на соблюдение размерностей.

Каждый результат измерения неизбежно сопряжен с большей или меньшей ошибкой. Кроме того, если конечный результат получен при вычислении по формуле, в которую входит несколько измеренных различными приборами величин, то ошибки всех отдельных измерений отражаются на конечном результате. Умение правильно оценить ошибку необходимо экспериментатору, так как позволяет учитывать погрешность опыта и степень точности получаемых результатов, а в ряде случаев найти и устранить причины отклонений, избавляет его от вычисления лишнего количества значащих цифр конечного значения.

Точность вычислений должна соответствовать точности измерений.

#### **1.4. Приборы для исследований поверхности коррозионного разрушения металлов и сплавов**

---

*Металлографический анализ* осуществляют с применением оптического микроскопа Epiphot 200 (рис. 1.2) при увеличении 200—500 крат. Фотографии получают с помощью цифровой фотокамеры Nikon, установленной на микроскопе и подключенной к компьютеру, и программы Nis-Elements Basic Research.



Рис. 1.2. Инвертированный металлографический микроскоп NIKON Epiphot 200



Характеристики микроскопа:

- увеличение 15—1000 крат;
- мощность лампы 100 Вт;
- цифровая CCD-камера: 5 мегапикселя, сенсор 2/3», 6 кадров/с при разрешении 2560x1920 точек. Светлое, темное поле; поляризованный свет; дифференциально-интерференционный контраст (призма Номарского). Назначение — наблюдение и съемка макро- и микроструктуры сплавов в светлом, темном поле, поляризованном свете и дифференциально-интерференционном контрасте. Для изготовления шлифов используют наждачный станок. Образцы после снятия наружного слоя на наждаке подвергают шлифованию и полировке. Полировку шлифов проводят на сукне с применением алмазной пасты.

Для определения микроструктуры при больших увеличениях и для микрорентгеноспектрального анализа отшлифованные образцы были исследованы с помощью *растровых электронных микроскопов*:

1. PHILIPS SEM 535 с приставкой для микроанализа EDAX Genesis 2000 (ускоряющее напряжение 220 В — 30 кВ (25 кВ), ток катода 40 мкА, диаметр зонда 8—500 нм (100 нм), рабочий отрезок 39,1 мм; микроанализатор с суперультратонким окном (SUTW), паспортная разрешающая способность 128 эВ, разрешающая способность в момент съемки 131 эВ).

2. Jeol JSM 6490LV (ускоряющее напряжение 0,2—30 кВ (20 кВ), источник электронов — катод из гексаборида лантана ( $\text{LaB}_6$ ), детектор вторичных электронов (топографический контраст), твердотельный полупроводниковый детектор обратнорассеянных электронов (композиционный (химический) контраст, ориентационный контраст); приставка для микрорентгеноспектрального, энергодисперсионного анализа IncaDryCool, приставка для микрорентгеноспектрального, волнового анализа Inca-Wave, детектор построения карт разориентации кристаллической решетки HKLNordlysII; программное обеспечение IncaFeature).

### **1.5. Электрохимические методы исследования, основы термодинамики и кинетики электрохимических процессов**

---

Поскольку приблизительно 80 % коррозионных разрушений металлических конструкций протекает по электрохимическому механизму, исследование коррозионных процессов необходимо проводить электрохимическими методами, не изменяя механизма коррозионного процесса.

Электрохимическая коррозия металлов представляет собой самопроизвольное разрушение металлических материалов вследствие такого электрохимического взаимодействия их с электролитически проводящей средой, при котором ионизация атомов металла и восстановление окислительного компонента происходят в различных актах и скорость этих процессов зависит от потенциала металла.

Отличие химической коррозии от электрохимической принципиально состоит в том, что электрохимические процессы контролируются не только температурой, концентрацией реагирующих веществ, природой и составом сплава и другими параметрами, но и потенциалом металлической поверхности.

Первопричиной электрохимической коррозии, так же как и химической, является термодинамическая неустойчивость металла в данных коррозионных условиях. Принципиальная возможность или невозможность самопроизвольного протекания электрохимической коррозии определяется знаком изменения свободной энергии коррозионной реакции.

Термодинамически возможен самопроизвольный процесс, который сопровождается убылью изобарного потенциала.

Изменение (уменьшение) любой из основных термодинамических функций при заданных характеристических параметрах

трах, с одной стороны, равно работе, отличной от работы против внешних сил:

$$-\Delta G = W,$$

с другой стороны,

$$W = nF \cdot \Delta E_{PT}.$$

Таким образом, электрическая энергия, получаемая (или поглощаемая) при электрохимических процессах, определяется изменением свободной энергии Гиббса или термодинамического потенциала при обратимом и изотермическом протекании процесса:

$$\Delta G_{PT} = -nF \cdot \Delta E_{PT}.$$

Электрохимические методы исследования базируются на использовании особенностей электрохимических процессов — зависимости скорости их протекания (силы тока) от величины электродного потенциала. Электрохимические методы заключаются в изменении и измерении соответствующих параметров — плотности тока и электродного потенциала. Наиболее распространенными методами являются измерение потенциала, хронопотенциометрия, хроноамперометрия, вольтамперометрия, кулонометрия.

*Методы* изучения кинетики электродных процессов, при которых фиксируют установившиеся во времени (стационарные) значения потенциала или силы тока, называют **классическими**. В отличие от них группа методов, называемых **релаксационными**, предназначена для изучения изменения потенциала или тока во времени.

### 1.5.1. Получение поляризационных кривых

Метод снятия поляризационных кривых, заключающийся в экспериментальном определении зависимости поляризующего тока от потенциала электрода, широко применяется для

решения многих теоретических и практических задач коррозионных исследований. С его помощью проводят изучение кинетики электродных процессов и оценку скорости коррозии металлов и сплавов, исследуют процессы пассивации, определяют оптимальные параметры электрохимической защиты, изучают механизмы защитного действия ингибиторов и другие коррозионно-электрохимические явления.

Этот метод основан на том, что при достаточном смещении потенциала поверхности металла от его стационарного или равновесного значения измеряемый прибором внешний ток поляризации становится равным скорости электрохимического процесса, преимущественно протекающего на электроде. В противном случае (малые поляризации) измеряемая плотность тока представляет собой алгебраическую сумму всех возможных при данном потенциале анодных и катодных реакций.

Малая поляризация возникает в интервале между равновесными потенциалами анодного и катодного процесса, т. е. в области стационарных потенциалов коррозии, представляющей наибольший интерес для коррозионных исследований.

Изучение особенностей анодного растворения металлов обычно проводят в лабораторных условиях при наличии катодного процесса с хорошо изученной кинетикой, а скорость катодных реакций исследуют, используя электроды из благородных металлов, на поверхности которых процесс восстановления деполяризатора не осложнен анодными реакциями. Для реальных систем металл–раствор, характеризующихся присутствием побочных анодных процессов и отсутствием точных сведений о природе катодных реакций, поляризационные кривые дают весьма ограниченную и неоднозначную информацию о кинетике электрохимических стадий коррозии.

Вместе с тем возможности метода значительно расширяются, а указанные ограничения снимаются, если параллельно с электрохимическими измерениями независимыми метода-

ми (объемными, гравиметрическими, аналитическими) исследуется истинная скорость растворения металла в достаточно широком диапазоне потенциалов. В этом случае в отсутствие химического механизма коррозии и при наличии экспериментальных зависимостей  $i = f(E)$  и  $K_m^- = f(E)$  могут быть получены парциальные кривые анодного и катодного процессов, характеризующие их кинетику — диаграммы Эванса (рис. 1.3). При изучении скоростей обратимых процессов для определения соответствующих токов обмена используют радиохимические методы.

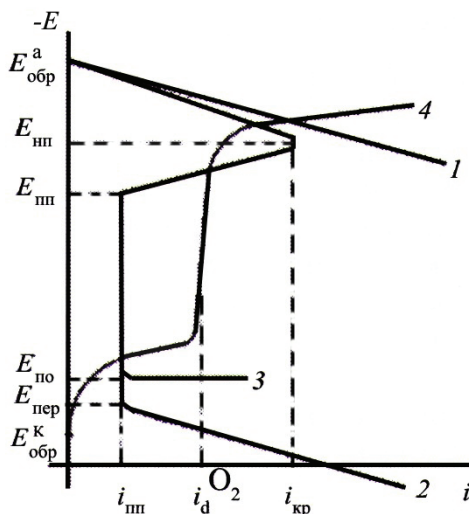


Рис. 1.3 Диаграмма Эванса:

1 — анодная кривая активного растворения; 2 — анодная кривая пассивирующегося металла; 3 — возникновение питтинга; 4 — катодная кривая с участками кислородной и водородной деполаризации;

$E^a_{обр}$  — обратимый потенциал металла;  $E_{нп}$  — потенциал начала пассивации;  $E_{нп}$  — потенциал полной пассивации;  $E_{по}$  — потенциал питтингообразования;  $E_{пер}$  — потенциал перепассивации;  $E^{кат}_{обр}$  — обратимый потенциал катодной реакции

Основными режимами снятия поляризационных кривых являются гальвано- и потенциостатический режимы. Конструкции ячеек, методика подготовки образцов и растворов для этих двух методов мало отличаются, а выбор способа измерения определяется конкретной задачей исследования.

При *гальваностатическом* режиме съемки задается определенный поляризующий ток, протекающий через электрохимическую ячейку, и регистрируется соответствующее значение потенциала, после чего строится зависимость потенциала от катодной или анодной плотности тока.

При *потенциостатическом* режиме задаваемым параметром является потенциал электрода, поддерживаемый на определенном уровне, а регистрируемой характеристикой — соответствующая величина поляризующего тока.

При этом в обоих случаях различают стационарные и хроностатические кривые  $E = f(I)$  или  $I = f(E)$ , построенные по установившимся значениям регистрируемого параметра или по результатам измерений, отвечающих определенным временам выдержки после включения поляризации. Второй вариант обычно применяется для ускорения процесса измерений в случае медленного установления стационарного состояния системы и в некоторых ситуациях (например, при питтинговой коррозии, перепассивации), когда стационарность процесса практически не может быть достигнута.

Гальваностатический метод обладает тем преимуществом, что не требует сложного оборудования и позволяет в случае необходимости определять величину заряда, прошедшего через исследуемый электрод, что важно при изучении процессов формирования и растворения пленок на металлах. В то же время при исследовании электрохимических процессов в тонких слоях электролита с большим сопротивлением необходимо использование высоковольтных источников питания, высокоомных регуляторов поляризующего тока и вольтметров для измерения потенциала.

При выборе плотностей тока для поляризации следует учитывать характер коррозионной среды и природу металла. Ток поляризации, необходимый для сдвига потенциала относительно его стационарного значения, должен превышать ток коррозии. Например, для процессов с водородной деполяризацией плотность поляризующего тока  $i_k = 0,25 \dots 10 \text{ мА/см}^2$ , а с кислородной —  $i_k = 1 \dots 1000 \text{ мкА/см}^2$ . Так как предельная диффузионная плотность тока по кислороду  $i_{\text{диф}}^{\text{O}_2}$  в неперемешиваемых электролитах мала ( $15 \text{--} 30 \text{ мкА/см}^2$ ), то для изучения этого процесса измерения необходимо проводить в диапазоне малых плотностей ( $1 \text{--} 25 \text{ мкА/см}^2$ ). При снятии катодных поляризационных кривых в нейтральных электролитах желательно получить все три участка кривой (ионизация кислорода, предельный диффузионный ток, водородная деполяризация), что достигается смещением потенциала до  $-1,0 \dots -1,2 \text{ В}$  по водородной шкале. Для получения анодной поляризационной кривой, охватывающей область активного растворения, пассивации, пробоя пассивной пленки, перепассивации, обычно достаточно сдвинуть потенциал на  $1,2 \text{--} 1,5 \text{ В}$  в положительном направлении.

Потенциостатический метод, несмотря на его более сложное аппаратное оформление, с одной стороны, имеет ряд преимуществ, обусловленных тем, что скорость электродного процесса является функцией потенциала, а не наоборот. С другой стороны, этот метод позволяет проводить исследование между этими электрохимическими параметрами практически в любых реальных условиях и оказывается особенно эффективным при изучении процессов пассивации, когда гальваностатический метод не выявляет особенностей перехода металла в пассивное состояние. Кроме того, потенциостатический метод обеспечивает, если необходимо, постоянство состояния поверхности исследуемого металла или его изменение, позволяет определить временную зависимость этого изменения и его связь с другими факторами (составом сплава и раствора, температурой, перемешиванием и т. д.).

Потенциостатические кривые могут быть получены непрерывным и прерывистым ступенчатым способами. Непрерывным способом получают так называемые потенциодинамические кривые, снимаемые в условиях постоянного изменения потенциала с определенной скоростью при одновременной регистрации соответствующих значений тока, осуществляемой в автоматическом режиме. Программное обеспечение современных потенциостатов позволяет осуществлять изменение потенциала по другим, более сложным режимам (с изменением скорости развертки, по циклическому закону, отдельными импульсами и др.). Этот метод дает возможность избежать очень длительных измерений в случае медленного установления стационарных значений токов и, следовательно, изменений состояния поверхности электрода и состава электролита. Однако потенциодинамические кривые дают в основном сравнительные, а не абсолютные для данной системы металл—раствор значения характерных параметров (в частности, критического потенциала и тока пассивации, аналогичных характеристик состояния полной пассивности, потенциала питтингообразования и перепассивации), что обусловлено расходом поляризующего тока на побочные процессы (растворение и образование поверхностных пленок). Таким образом, эти параметры зависят от скорости развертки, хотя возможно получение квазистационарных значений по динамическим кривым при условии предварительного подбора скорости развертки из диапазона значений, слабо влияющих на величину измеренного параметра.

Прерывистый метод снятия поляризационных кривых, имеющий более низкую производительность, чем потенциодинамический, тем не менее имеет определенные достоинства, связанные с возможностью одновременного (при фиксированном потенциале) определения скорости коррозии, ее вида, получения временной зависимости скорости растворе-



ния. Для получения достоверных данных перед наложением каждого значения потенциала необходимо проводить идентичную для данной серии измерений обработку поверхности электрода или использовать новые, одинаково приготовленные образцы.

Время выдержки при заданном потенциале, скорость снятия потенциодинамических кривых, характер предварительной обработки электрода, направление снятия поляризационной кривой выбираются в зависимости от решаемой задачи. При исследовании кинетики анодных и катодных процессов в широком диапазоне потенциалов, когда скорости электрохимических реакций меняются на несколько порядков, возможны искажения поляризационных кривых и, следовательно, данных об истинных кинетических параметрах процесса. Эти искажения обычно связаны с отклонениями измеряемого потенциала от величины скачка потенциала в двойном слое, определяющего скорость электрохимической реакции. Указанные отклонения обусловлены омическим падением потенциала, вызываемым конструктивными особенностями рабочей ячейки, наличием пленок на электроде, большими зазорами между электродами. Отклонения могут быть связаны также с нарушением условий изотермичности и диффузионными ограничениями. В ряде случаев искажения можно устранить применением импульсных и импедансных методов измерений.

В силу того что электрохимические исследования представляют собой эксперименты, на результаты которых влияет большое число не всегда поддающихся контролю факторов, для уменьшения возможности возникновения случайных погрешностей при их проведении необходимы параллельные испытания достаточно большого числа образцов. Это дает возможность, применяя методы статистической обработки результатов измерений, получать наиболее объективную информацию об электрохимических параметрах.

## 1.5.2. Установки для электрохимических исследований

### 1.5.2.1. Электрохимические ячейки

Любая установка для проведения электрохимических измерений состоит, как минимум, из двух частей: электрохимической ячейки и измерительной аппаратуры. В большинстве случаев в качестве измерительной аппаратуры используется потенциостат.

**Электрохимическая ячейка** — специальный сосуд, который содержит исследуемую электрохимическую систему (электролит и электрод) и позволяет осуществить комплекс операций, необходимый для ее изучения. Для проведения некоторых электрохимических действий применяются электрохимические ячейки различной конструкции, простейшей из которых является двухэлектродная ячейка. Электрохимическая ячейка должна включать в себя не менее двух электродов, для того чтобы можно было либо пропускать через исследуемую систему ток, либо измерять потенциал электродов.

*Двухэлектродные ячейки* применяют для очистки растворов предэлектролизом, для измерения электропроводности растворов и электродвижущих сил гальванических цепей, при кондукто- или потенциометрическом титровании, снятии электрокапиллярных кривых, для измерения потенциала коррозии. Для измерения электронного потенциала образца, погруженного в электролит, применяются разнообразные конструкции электрохимических ячеек и установок, обеспечивающих создание специальных условий: газовой фазы определенного состава и давления, перемешивания раствора, заданного температурного режима и термостатирования. Принципиальная схема установки для измерения электродного потенциала представлена на рис. 1.4. Она включает в себя исследуемый электрод 1, сосуд с рабочим раствором 2, электролитический ключ с капилляром Лuggина 3, осуществляющего гальваническую связь рабочего электролита с электродом сравнения 4, потенциометр 5 и устройство для непрерывной записи измеряемого потенциала 6.

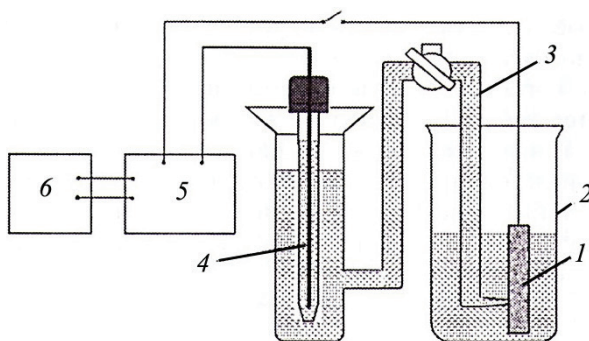


Рис. 1.4. Принципиальная схема измерений с двухэлектродной электролитической ячейкой:

1 — исследуемый электрод; 2 — сосуд с испытуемым раствором; 3 — электролитический ключ; 4 — электрод сравнения; 5 — потенциостат; 6 — регистрирующий прибор

При исследовании строения двойного электрического слоя, кинетики электрохимических процессов, коррозионного поведения материалов, электросинтеза или электролиза наиболее часто используют трехэлектродные электрохимические ячейки (рис. 1.5), в которых используются три электрода: исследуемый (рабочий), сравнения и вспомогательный (противоэлектрод). Простейшим вариантом является ячейка без разделенного анодного и катодного пространства. Такая ячейка, как и ячейка с разделительной диафрагмой, выполненной из спеченного стекла, используется в случае больших омических сопротивлений в электрохимической цепи, требующих поляризующих токов и напряжений большой величины. Недостаток данной конструкции заключается в возможности загрязнения рабочего раствора продуктами растворения вспомогательного электрода и их осаждения на исследуемом образце.

Более совершенной является конструкция *трех- или четырехэлектродной ячейки* с разделенным катодным и анодным электродным пространством. В такой ячейке снижается возмож-

ность загрязнения рабочего раствора продуктами электролиза, скапливающимися у поляризующего электрода, а также раствором электрода сравнения, уменьшается вероятность потерь продуктов реакции, протекающих на рабочем электроде, которые нужны для количественного анализа состава раствора. Конструкция такой ячейки предусматривает создание определенной атмосферы над раствором, исключает попадание в нее воздуха за счет герметичных шлифовых соединений, обеспечивает перемешивание раствора барботажем или магнитной мешалкой.

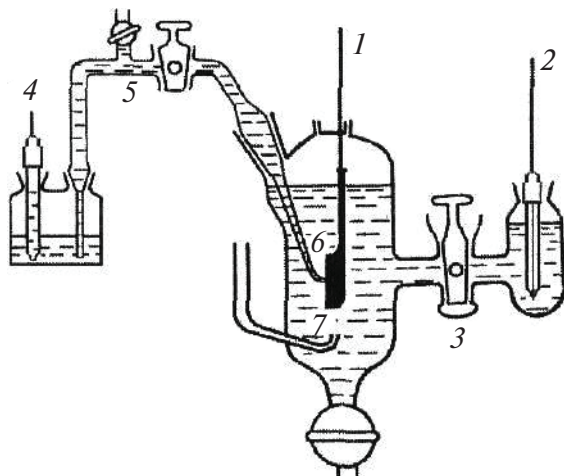


Рис. 1.5. Типичная трехэлектродная ячейка с разделенным катодным и анодным пространством:

1 — исследуемый электрод; 2 — вспомогательный электрод; 3 — разделительный кран; 4 — электрод сравнения; 5 — электролитический ключ; 6 — капилляр Луггина; 7 — ввод для пропускания инертного газа

Центральную часть ячейки (рис. 1.5) составляет сосуд, в котором находится исследуемый, или рабочий, электрод 1 (ИЭ). Поляризация рабочего электрода от внешнего источника тока производится с помощью вспомогательного электрода 2 (ВЭ), который отделен краном 3 от исследуемого электрода, как уже

указывалось, для исключения возможности искажения результатов измерений на исследуемом электроде вследствие диффузии к его поверхности продуктов реакции, образующихся при прохождении тока на вспомогательном электроде (ВЭ). Разделение катодного и анодного пространств с помощью крана проводят также обычно при длительных испытаниях. Вспомогательный электрод, называемый также противоэлектродом, обеспечивает протекание тока через ячейку. Материал вспомогательного электрода должен обладать достаточно высокой стойкостью, быть абсолютно инертным в различных средах при больших плотностях проходящих через него анодного и катодного токов. Вспомогательный электрод обычно изготавливают из платины, золота, палладия и коррозионно-стойких сплавов. Также можно использовать и противоэлектрод из графита.

Потенциал исследуемого электрода не измеряют по отношению к вспомогательному электроду, так как при пропускании тока потенциал вспомогательного электрода изменяется. Для измерения потенциала исследуемого электрода используют электрод сравнения 4 (ЭС), через который поляризующий ток не проходит, а потому потенциал электрода сравнения остается в ходе измерений постоянным. Для точного воспроизведения потенциала исследуемого электрода ЭС он должен быть погружен в определенную среду. Например, для хлоридсеребряного электрода сравнения — это насыщенный раствор КСl. Чтобы не происходило его смешивание с рабочим электролитом, контакт осуществляют через электролитический ключ 5.

Поскольку при протекании тока в цепи «ВЭ–ИЭ» в растворе возникает омическое падение потенциала, необходимо измерять потенциал в точке, максимально близко расположенной к поверхности исследуемого электрода. Для этого к его поверхности подводится тонкая трубочка 6, которая непосредственно соединена с сосудом электрода сравнения. Внутри этой трубочки, получившей название капилляра Лuggина, омического падения потенциала не происходит, так как ток протекает в цепи

«ВЭ–ИЭ». Естественно, чем ближе кончик капилляра Луггина к исследуемому электроду, тем меньше омическое падение потенциала между ним и исследуемым электродом и тем точнее можно определить потенциал исследуемого электрода.

Ячейка снабжается вводом 7 для пропускания инертного газа. В частности, продувку аргоном используют для удаления кислорода воздуха из раствора электролита.

Описанная трехэлектродная ячейка является базовой конструкцией для проведения электрохимических исследований, усложняемой в зависимости от решаемой задачи. При необходимости проведения измерений при разных температурах электрохимические ячейки снабжаются термостатирующими рубашками, через которые пропускают термостатирующую жидкость. Для обеспечения более равномерной поляризации исследуемого электрода применяют ячейки с двумя вспомогательными электродами, один из которых расположен справа, а другой — слева от исследуемого (четырёхэлектродные ячейки).

Для изучения коррозионных процессов, происходящих под пленками влаги, используют ячейку, представленную на рис. 1.6.

Несмотря на разнообразие используемых электрохимических ячеек, можно сформулировать целый ряд общих требований к ним. Одно из основных требований заключается в том, что электролитическая ячейка должна обеспечивать возможность проведения измерений при минимальном уровне загрязнения раствора примесями. Это требование накладывает ограничения, прежде всего, на свойства материалов, из которых может быть изготовлена электрохимическая ячейка. Для измерений в водных растворах электролитов чаще всего используют стеклянные ячейки. Кроме стекла для изготовления электрохимических ячеек применяют политетрафторэтилен, или тефлон. Неудобство при работе с ячейками из тефлона связано с его непрозрачностью, а также со сравнительно легкой деформируемостью.

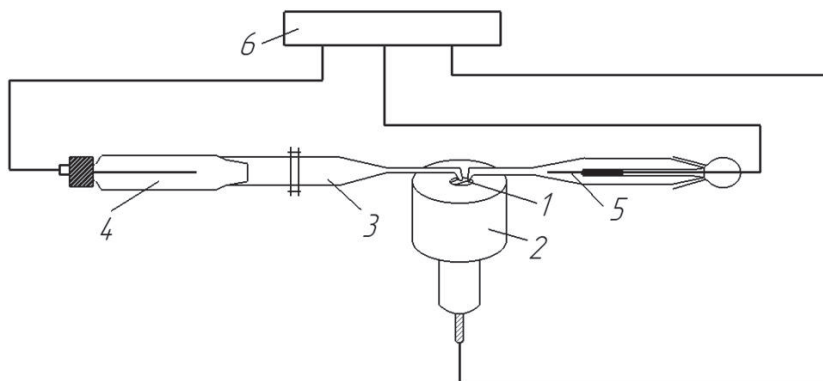


Рис. 1.6. Принципиальная схема электрохимических измерений под пленкой влаги или при периодическом смачивании:

1 — исследуемый электрод; 2 — втулка из изоляционного материала (например, фторопласта); 3 — электролитический ключ с капилляром Лuggина; 4 — вспомогательный электрод (например, платина); 5 — электрод сравнения; 6 — измерительный прибор (потенциостат)

Нежелательно соединять различные части ячейки резиновыми, корковыми или полимерными (из недостаточно устойчивых полимеров) трубками, поскольку это может привести к загрязнению исследуемой системы поверхностно-активными веществами. С особой осторожностью следует пользоваться различными смазками для шлифов и кранов. Для того чтобы не вызвать повреждения шлифованных стеклянных поверхностей при открывании и закрывании кранов, разборе ячейки, краны и шлифы смачивают тем же растворителем, который использовали при приготовлении растворов (например, бидистиллятом, каким-либо неводным растворителем). В крайнем случае допустимо использование лишь высококачественных вакуумных смазок, которыми можно смазать только края муфты крана или верхнюю часть шлифа.

### 1.5.2.2. Электроды сравнения

Ввиду того что абсолютный потенциал отдельного электрода измерить невозможно, все измерения потенциалов в электрохимических системах производят с помощью электродов сравнения. Для получения приемлемых результатов последние должны быть обратимыми и в процессе измерения их потенциал должен оставаться постоянным. Теоретически в качестве электрода сравнения можно использовать любой электрод в равновесном состоянии, если известны его термодинамические свойства. Однако ни об одном из реальных электродов нельзя сказать, что он идеален или обладает обратимым равновесным потенциалом. Поскольку некоторые электроды более обратимы и воспроизводятся легче других, именно они применяются в качестве электродов сравнения. В качестве электрода сравнения в зависимости от характера коррозионной среды могут применяться каломельный (для любых растворов, кроме сильноокислых и щелочных), хлоридсеребряный (нейтральные растворы), медносульфатный, водородный и хингидронный (кислые растворы) электроды. Они должны обладать высокой стабильностью и воспроизводимостью своего потенциала, нечувствительностью к загрязнению раствора протекающих в них электрохимических реакций, что достигается высокими токами обмена.

Примерами являются следующие электроды сравнения:

- *нормальный водородный электрод*, состоящий из электролитически платинированной проволоки, погруженной в раствор с активностью по иону водорода  $H^+$ , равной 1, и омываемой газообразным водородом при давлении в 1 атм;
- *хлоридсеребряный электрод*, состоящий из серебряной проволоки, помещенной в соль хлорида серебра в растворе хлорида калия;
- *каломельный электрод*, состоящий из ртути в контакте с хлоридом ртути (каломелью) и раствором хлорида ка-



лия известной концентрации, например 0,1 М; 1 М или насыщенным раствором;

- *медно-сульфатный электрод*, состоящий из меди в контакте с насыщенным раствором сульфата меди;
- *хингидронный электрод*, состоящий из гладкой платиновой проволоки, помещенной в насыщенный раствор хингидрона  $C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$ , применяемый при  $pH = 0 \dots 6$ ;
- *окисно-ртутный электрод*, состоящий из смеси ртути с ее окисью в щелочном электролите с токоподводом из никелевой проволоки и металлокерамики; электрод дает возможность проводить измерения при механических испытаниях.

Как правило, значение потенциала нормального водородного электрода принимают за нуль. Электродные потенциалы относительно этой нулевой точки считают приведенными к водородной шкале и обозначают  $E_{HVB}$ . В табл. 1.2 приведены потенциалы наиболее распространенных стандартных электродов сравнения при 25 °С.

Таблица 1.2

### Характеристики электродов сравнения

Электрод	Электролит	$E$ , В
Нормальный водородный электрод	$H_2$ (1 атм)   $H^+$ ( $a = 1$ )	0,00
Хлоридсеребряный электрод (0,1 М)	$Ag$   $AgCl$ , $KCl$ (0,1 М)	+0,288
Хлоридсеребряный электрод (нас.)	$Ag$   $AgCl$ , $KCl$ (нас.)	+0,201
Каломельный электрод (нас.)	$Hg$   $Hg_2Cl_2$ , $KCl$ (нас.)	+0,244
Каломельный электрод (1 М)	$Hg$   $Hg_2Cl_2$ , $KCl$ (1 М)	+0,283
Каломельный электрод (0,1 М)	$Hg$   $Hg_2Cl_2$ , $KCl$ (0,1 М)	+0,336
Медносульфатный электрод (нас.)	$Cu$   $CuSO_4$ (нас.)	+0,318
Хингидронный	$Pt$   $C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$ 0,1 н $HCl$	+0,699
Окисно-ртутный	0,1 н $NaOH$	+0,165

В технической и экспериментальной работе обычно не проводят измерений относительно нормального водородного элект-

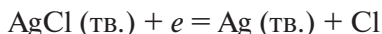
трода. Зная электродный потенциал электрода сравнения по водородной шкале, можно легко перевести измеренное значение электродного потенциала в принятую в литературе шкалу нормального водородного электрода:

$$E_{\text{Me}} = E_{\text{изм}} + E_{\text{сравн}},$$

где  $E_{\text{Me}}$  — определяемый потенциал металла, выраженный в единицах водородной шкалы;  $E_{\text{изм}}$  — измеренный потенциометрически относительно электрода сравнения потенциал металла;  $E_{\text{сравн}}$  — известное значение стандартного электрода сравнения, выраженное в единицах водородной шкалы.

Особенно широкое распространение получил *хлоридсеребряный электрод*, который имеет наиболее воспроизводимые после водородного электрода значения потенциала. Поэтому он часто используется в качестве внутреннего вспомогательного электрода при изготовлении других электродов, например стеклянного.

Электродная реакция:



неизменна для растворов с широким диапазоном pH.

Потенциал хлоридсеребряного электрода относительно потенциала нормального водородного электрода определяется по зависимости

$$E_{\text{AgCl/Ag}} = 0,2224 - 0,05915 \lg a_{\text{Cl}^-}$$

и в насыщенном растворе KCl равен  $(+0,201 \pm 0,003)$  В при 298 К.

При измерении потенциала исследуемого электрода ток в цепи «ИЭ—ЭС» должен отсутствовать или быть достаточно малым. Поэтому ЭДС измеряют компенсационным методом или электронным вольтметром с высоким входным сопротивлением. В настоящее время широко используются для этой цели потенциостаты-гальваностаты.

### 1.5.2.3. Измерительная аппаратура для изучения процессов коррозии

**Потенциостат** — электронный прибор, обеспечивающий постоянство заданного значения потенциала исследуемого электрода и регистрацию генерируемого тока в ячейке между рабочим и вспомогательным электродами. Схема потенциостата представлена на рис. 1.7.

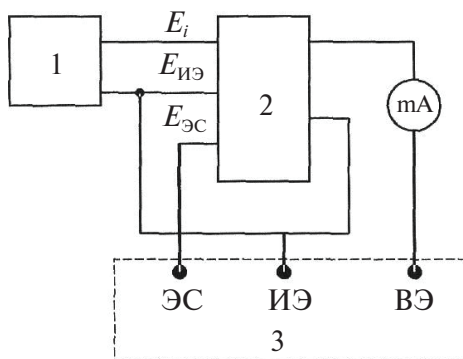


Рис. 1.7. Принципиальная схема потенциостата:

$I$  — источник задающего напряжения; 2 — усилитель; 3 — электрохимическая ячейка; mA — миллиамперметр; ВЭ — вспомогательный электрод;  
ИЭ — исследуемый электрод; ЭС — электрод сравнения

На вход усилителя постоянного тока 2 подаются и сравниваются заданный потенциал (напряжение)  $E_i$  от блока 1 и напряжение  $E_{иэ}$  между электродами ИЭ и ЭС, принимаемое за потенциал исследуемого электрода. Усилитель к ячейке подключают только после того, как установится стационарное значение потенциала  $E_{иэ}^{нач}$  (начальное значение  $E_{иэ}$  при отсутствии тока в ячейке). При подключении усилителя к ячейке разность потенциалов на его входе  $\Delta E_i = E_i - E_{иэ}$  генерирует в усилителе и соответственно в ячейке ток быстро возрастает до величины  $I$ , при которой потенциал электрода в резуль-

тате его поляризации изменится на величину  $\Delta E_i$  и достигнет значения  $E_i = E_{из}$ . Любое отклонение потенциала от заданного значения быстро компенсируется изменением тока (потенциостат является саморегулирующейся системой с обратной связью). Задавая ряд значений  $E_i$  и регистрируя амперметром величину  $I$ , получают поляризационную характеристику электрохимического процесса в виде  $I = f(E_{из})$  или  $I = f(E_i)$ . Если заданный потенциал будет отрицательнее начального, то на электроде будет протекать катодный процесс; при положительном знаке поляризации — анодный.

Кроме ступенчатого режима задания потенциала в потенциостате предусмотрена возможность автоматического непрерывного изменения потенциала во времени (с заданной скоростью развертки потенциала, мВ/с), что позволяет ускорить снятие поляризационной кривой (этот вариант называют потенциодинамическим методом, как указывалось ранее). Потенциостат может также работать в режиме поддержания постоянства поляризующего тока (гальваностатическом) или линейного изменения тока во времени (гальванодинамическом). Современные потенциостаты рассчитаны на определенную максимальную величину тока до 1–2 А. Превышение допустимой силы тока приводит к порче прибора. К работе с потенциостатом можно приступать только после ознакомления с инструкцией для потенциостата конкретного типа. Широко используются потенциостаты и потенциостаты-гальваностаты, производимые отечественной компанией «НТФ ВОЛЬТА». Программное обеспечение потенциостатов позволяет осуществлять задание и редактирование программ-алгоритмов измерений, графическое представление и запись в любом из режимов работ, анализ данных в различных координатах, преобразование исходных файлов в формат, совместимый со стандартными пакетами, процедуры сглаживания кривых, интерполяцию и суммирование кривых, автоматическое определение высот и площадей волн и пиков.

### 1.5.2.4. Общие требования к подготовке электролита, материалу электрода и состоянию его поверхности

Важной особенностью электрохимического эксперимента является зависимость получаемых результатов от наличия примесей в растворах электролита и в материале электрода. Это обуславливает серьезные требования к очистке воды и других используемых растворителей; неорганических и органических реактивов, входящих в состав растворов; газов, которыми насыщают исследуемые растворы, а также металлов, применяемых для изготовления электродов. Действительно, монослой вещества (примеси) на поверхности электрода содержит  $\sim 10^{15}$  молекул/см<sup>2</sup>, или  $\sim 10^9$  моль/см<sup>2</sup>, и может образоваться в результате адсорбции, даже если концентрация примеси в растворе составляет  $\sim 10^{-7}$  моль/см<sup>3</sup>.

Знание основных методов очистки, контроля достигнутой чистоты и специальных приемов для ее поддержания в ходе электрохимического эксперимента является необходимым условием успешного проведения лабораторных работ, а затем и научных исследований в области изучения коррозии и физико-химических явлений.

**Требования к электролиту.** Химические вещества, используемые для приготовления растворов электролитов, квалифицируются в зависимости от наличия примесей. При этом различают следующие степени чистоты: особо чистые (с пометкой «о.ч.», «о.с.ч.» или «о.х.ч.»); химически чистые («х.ч.»); чистые для анализа («ч.д.а.»); чистые («ч.»); технические продукты, расфасованные в мелкую тару («техн.»).

Обычная водопроводная вода для непосредственного использования в электрохимическом эксперименте не годится. Во-первых, в водопроводной воде растворено значительное количество солей и кислот, которые могут участвовать в электрохимических процессах на электродах, а во-вторых, в этой воде содержатся поверхностно-активные вещества, адсорбция кото-

рых на электроде искажает данные о строении границы «электрод—раствор» и оказывает влияние на скорость электрохимических реакций.

Поэтому для проведения электрохимического эксперимента водопроводную воду подвергают специальной очистке.

**Получение чистой воды.** Методы получения чистой воды с низкими значениями электропроводности можно разделить на две основные группы: 1) дистилляционные; 2) основанные на применении ионообменных смол.

Теоретически применение дистилляционного метода очистки воды должно привести к получению воды высокой степени чистоты. Однако на практике существуют две причины, которые вызывают загрязнение дистиллята: 1) диффузия водяной пленки, которая смачивает все внутренние поверхности установки и попадает в дистиллят; 2) унос водяным паром капелек воды. Обычно перегонку воды проводят в дистилляционных установках заводского изготовления. В ряде случаев, для проведения экспериментов с повышенными требованиями к наличию примесей, в электрохимических лабораториях проводят дополнительную перегонку воды с получением бидистиллята.

Методы очистки воды с помощью ионообменных смол в настоящее время широко применяют как в лабораторных, так и в промышленных условиях. Однако в воде, очищенной с помощью ионообменных смол, содержатся примеси органических веществ, которые вымываются из ионитов (незаполимеризованные мономеры, катализаторы синтеза и стабилизаторы высокомолекулярных соединений). В связи с этим деионизованная вода обычно не применяется при исследованиях электрохимической кинетики и, следовательно, при коррозионных исследованиях.

**Промывка ячеек и лабораторной посуды.** Все работы по исследованию электрохимической кинетики проводят в условиях высокой степени чистоты, и поэтому вся посуда и ячейки должны быть тщательно вымыты. Обычно загрязненную посуду

промывают содовым раствором, очищают поверхность ершом. Тонкие трубки и все труднодоступные части протирают жгутом из фильтровальной бумаги и многократно промывают водопроводной водой, а затем несколько раз бидистиллятом. После промывки содовым раствором посуду заливают серной кислотой для сжигания остатков органических веществ на поверхности стекла. Далее все емкости заполняют концентрированным раствором  $\text{KMnO}_4$ , через 5–10 минут промывают дистиллятом, заполняют раствором перекиси водорода для полной промывки от  $\text{KMnO}_4$  и несколько раз споласкивают бидистиллятом.

Стеклянные пипетки и стеклянные шпатели моют и сушат вместе с пробиркой, в которую они помещены. Если необходимо вымыть много мелкой посуды (бюксы, воронки и т. д.), то их помещают в чашку Петри. При мытье ячеек необходимо обращать внимание на тщательную промывку кранов, шлифов и узких соединений. Следует отметить, что во избежание внесения органических загрязнений не следует касаться руками тех поверхностей посуды и ячеек, которые контактируют с раствором. По этой же причине пробки, шлифы, краны нельзя класть на стол или на фильтровальную бумагу, а можно только в чашку Петри или в любой стеклянный сосуд, которые при этом вымыты так же, как ячейка. Если посуда и ячейка вымыты тщательно, то водяная пленка равномерно покрывает стекло, в противном случае она собирается в капли.

**Приготовление растворов. Заполнение ячеек.** При проведении электрохимических работ обычно требуются растворы точно известной концентрации. Для приготовления таких растворов рассчитанную навеску вещества взвешивают на аналитических весах. Затем навеску осторожно переводят в мерную колбу при помощи чистой и сухой воронки. Водой той степени очистки, какая требуется для выполнения данной работы, несколько раз ополаскивают воронку. Эти операции необходимо выполнять очень тщательно, чтобы навеска целиком была переведена в мерную колбу. После этого колбу заполняют водой при-

мерно до половины объема и, закрыв ее стеклянной пробкой, осторожно встряхивают до полного растворения навески. Когда навеска растворится полностью, доливают воду, чтобы уровень ее был примерно на 0,5–1,0 см ниже метки. Далее снова тщательно перемешивают, после чего осторожно доливают до метки и снова перемешивают.

**Предэлектролиз.** Часто при проведении измерений требуется дополнительная очистка исследуемого раствора путем предварительного электролиза (предэлектролиз). Такую очистку проводят либо непосредственно в рабочей части ячейки, вводя в нее дополнительный электрод для очистки, либо в отдельном сосуде с соответствующими электродами для предэлектролиза, который непосредственно связан с сосудом рабочего электрода. Для этого на электрод для предэлектролиза накладывают катодный потенциал для осаждения или восстановления ненужных примесей, пока плотность катодного тока не станет достаточно низкой.

**Подготовка образцов.** Способ подготовки поверхности образца и степень ее однородности являются одними из основных факторов, определяющих результаты исследования. Подготовка образцов должна обеспечивать однородность и полирование. Полировка образцов после шлифовки уменьшает шероховатость поверхности, что позволяет принять истинную поверхность образца как измеренную.

**Шлифование** — сравнительно грубый вид обработки, в процессе которого абразивный материал сглаживает неровности на поверхности металла. При этом последовательно используются наждачные бумаги различных номеров (от более «грубых» к более «тонким»). После шлифования необходима очистка поверхности металла от частиц абразива — промыть водой или обдуть воздухом. При выборе абразива нужно учитывать возможность образования коррозионной пары металл—частица абразива. Применение одной бумаги для шлифования различных металлов может привести к загрязнению поверхности



одного металла другим и, следовательно, к резкому изменению протекания процесса коррозии. Недостатком шлифования является наклеп поверхностных слоев металла.

**Полирование** — более тонкая обработка предварительно шлифованной поверхности с целью получить поверхность с высокой степенью однородности. Механическое полирование — это шлифование с использованием более тонкого абразива. Также могут быть использованы и химическое, и электрохимическое полирование. Достоинством этих двух видов полирования является удаление деформированного наклепанного поверхностного слоя, что повышает однородность поверхности. Однако эти виды обработки могут исказить исходную структуру металла вследствие неравномерного воздействия травителя на ее составляющие. Кроме того, при обработке сплавов может произойти их селективное растворение.

После механической обработки проводят обезжиривание, удаление абразивных порошков. Для этого используют органические растворители (в основном изопропиловый спирт или ацетон). После полировки с применением пасты Гойя или алмазной смазки используют четыреххлористый углерод. После обезжиривания образцы промывают дистиллированной водой.

При проведении большинства исследований испытанию подвергается строго определенная доля поверхности металла, остальная же часть образца изолируется различными способами, что позволяет избежать краевых эффектов. Для изоляции можно использовать различные лакокрасочные материалы или эпоксидные смолы, устойчивые в исследуемом электролите, а также термопластифицирующие пленки или фторопластовые втулки, инертные в электрохимическом отношении.

Для улучшения воспроизводимости результатов измерений при электрохимических исследованиях используются некоторые стандартные методы подготовки состояния поверхности изучаемого электрода. В частности, в экспериментах самого различного типа необходимо перед их началом удалить окси-

ды, образовавшиеся на рабочем электроде при его контакте с воздухом. Одним из наиболее распространенных способов проведения такой операции для меди, железа, серебра, никеля и других металлов (за исключением элементов, обладающих исключительно высокой термодинамической устойчивостью оксидов — Al, Zr, Nb, Ta и т. п.) является их катодная обработка непосредственно в рабочей ячейке. Причем для свежезачищенной поверхности нержавеющей стали или хрома катодное восстановление ведется в 1 н растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при плотности катодного тока  $i_k = 10^{-2} \text{ А/см}^2$  в течение 2–3 мин, а для железа, находившегося в течение 10 мин после зачистки на воздухе,  $i_k = 10^{-5} \text{ А/см}^2$  в боратном растворе с рН 7,6. Иногда задается потенциал катодной обработки, смещение которого в отрицательную сторону от стационарного значения (для активного состояния металла) обычно составляет 100–200 мВ. Время обработки в целях устранения возможного наводороживания, а иногда и аномального растворения, должно быть минимальным, но достаточным для растворения оксидов.

С той же целью применяют отжиг образцов в газообразном водороде, способствующий восстановлению исходной структуры поверхности и исключающий адсорбцию компонентов раствора на образце и его селективное растворение, присущие методу катодной обработки. Следует отметить, что отжиг в водороде может вызвать обезуглероживание сталей, требует усложнения аппаратуры и увеличения времени на подготовку образцов к исследованию.

Также, для повышения воспроизводимости результатов электрохимических измерений образцы иногда предварительно подвергаются электрохимической тренировке, заключающейся в циклической анодно-катодной поляризации электрода по специальной программе, определяемой задачей исследования. Однако при достаточно длительной тренировке состояние поверхности образца может существенно измениться и исказить результаты измерений.

В целях создания одинакового исходного состояния образца довольно часто применяется потенциостатическая стандартизация поверхности электрода, состоящая в его выдержке в течение определенного времени при заданном потенциале. Обычно этот вид обработки используют при изучении пассивного состояния, проводя ее при потенциалах, превышающих потенциал полной пассивации на 50–100 мВ. Длительность выдержки определяется временем стабилизации поляризующего тока. Во всех случаях очень подробно описывается применяемый метод подготовки поверхности и остается таковым постоянно для всей серии испытаний. При изменении методики результаты сравнивать некорректно. Чем больше параллельных опытов проводится при исследовании, тем качественнее, надежнее и достовернее полученные результаты.

---

## 2. Экспериментальные методы исследований процессов коррозии

---

### 2.1. Диагностика коррозионных разрушений металлических материалов

---

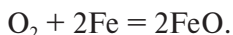
**И**з определения понятия «коррозия» как процесса и результата физико-химического взаимодействия материала и коррозионной среды вытекает, что коррозионный процесс зависит от свойств металла и среды, в которой протекает. Любой коррозионный процесс является **гетерогенным**, так как реализуется на границе фаз, и **многостадийным**, поскольку состоит из подвода реагентов к поверхности металла, адсорбции коррозионно-активных веществ, реакции, отвода продуктов коррозии и т. д. Как возможность (термодинамическая вероятность), так и скорость коррозии (кинетика процесса коррозии) зависят от внутренних и внешних факторов. **Внутренними факторами** коррозионного процесса являются свойства металла — его природа, кристаллическое строение, наличие различных фаз, включений, величина зерна и др. **К внешним факторам** относят химический состав среды, ее состояние (газ, раствор, расплав), температуру, давление, механические и другие воздействия на металл. Поскольку сочетание внешних и внутренних факторов может быть практически бесконечным, постольку к изучению коррозии в каждом конкретном случае нужно подходить с учетом специфики данного слу-

чая и, изучив механизм процесса, искать методы воздействия на него, определять пути предотвращения или торможения коррозионного разрушения.

### 2.1.1. Классификация коррозионных процессов

*По физико-химическому характеру или механизму протекания* коррозионного процесса и коррозивности среды коррозионные процессы классифицируют на две большие группы химическую и электрохимическую.

**Химическая коррозия** — взаимодействие металла с коррозионной средой, при котором окисление металла и восстановление окислительного компонента протекает в одном акте, например:



Такой механизм коррозии наблюдается при газовой коррозии, в органических жидкостях.

Принципиальное отличие **электрохимической коррозии** от химической заключается в том, что процесс протекает в несколько актов: ионизация атомов металла, т. е. окисление, перенос электронов и восстановление окислительного компонента, при этом скорости ионизации и восстановления зависят от потенциала металла. Процесс сопровождается протеканием тока между катодными и анодными участками корродирующей поверхности. (рис. 2.1). Такой механизм коррозии реализуется в растворах электролитов, в расплавах, при коррозии металла в атмосферных условиях, в морской воде, в почвах и т. д.

Во многих случаях коррозия по химическому и электрохимическому механизмам протекает одновременно.

*По виду коррозионных поражений (или по характеру коррозионного разрушения, «геометрии коррозии»)* коррозия бывает равномерной (общей) и локальной (местной). Правильное опре-

деление вида коррозионного разрушения дает возможность качественно и количественно определить степень коррозионного поражения и выбрать верный способ защиты от коррозии. Общая или сплошная коррозия (рис. 2.2, а–в) поражает всю поверхность металла и проявляется в равномерном или неравномерном заполнении продуктами коррозии всей поверхности металла.

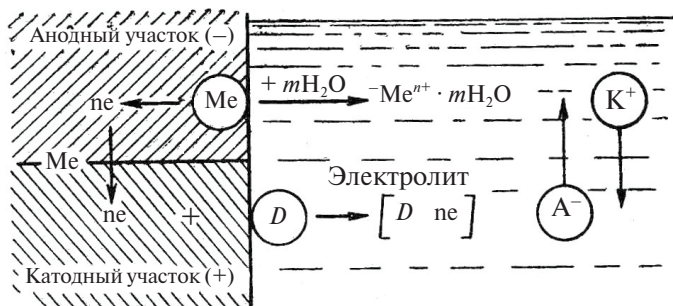


Рис. 2.1. Схема электрохимического коррозионного процесса

Сплошную коррозию дифференцируют на следующие виды:

- равномерная (рис. 2.2, а);
- неравномерная (рис. 2.2, б);
- избирательная (рис. 2.2, в), при которой коррозионный процесс распространяется преимущественно по какой-либо структурной составляющей сплава (обесцинкование латуни, графитизация чугуна и др.).

Местная коррозия поражает отдельные участки металла. Различают следующие ее разновидности:

- коррозия пятнами (рис. 2.2, г) — коррозионное разрушение в виде отдельных сравнительно больших пятен (например, коррозия латуни в морской воде);
- коррозия язвами (рис. 2.2, д) — коррозионное разрушение в виде отдельных язв (раковин), характерное для стальных конструкций в земле;

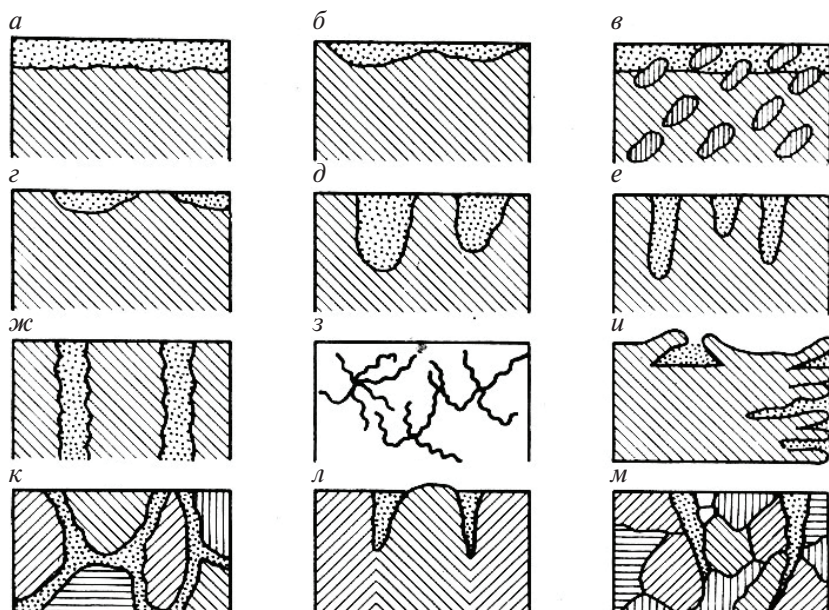


Рис. 2.2. Основные типы разрушения металлов

- точечная (питтинговая коррозия, от англ. *pitt* — точка) — коррозионное разрушение в виде отдельных точек, основная часть поверхности при этом не корродирует (рис. 2.2, е), например аустенитные нержавеющие стали в морской воде. Питтинговая коррозия отличается от язвенной соотношением диаметра язвы и ее глубины: чем это соотношение больше, тем ближе коррозионное разрушение к язвенному;
- сквозная коррозия — язвенная или точечная коррозия разрушает, например, листовый материал насквозь (рис. 2.2, ж);
- нитевидная коррозия (рис. 2.2, з) — коррозионное разрушение распространяется в виде нитей, что наиболее характерно для коррозии металлов под пленками лакокрасочных покрытий;

- подповерхностная коррозия (рис. 2.2, *и*) — коррозионный процесс начинается с поверхности, а затем распространяется под поверхностью металла;
- межкристаллитная коррозия (рис. 2.2, *к*) — коррозионный процесс распространяется по границам кристаллов металла, внешний вид поверхности металла при этом может казаться без изменений, однако прочность и пластичность металлов резко понижаются (межкристаллитной коррозии подвержены алюминиевые сплавы, хромоникелевые нержавеющие и углеродистые стали);
- ножевая коррозия (рис. 2.2, *л*) — коррозионное поражение возникает в отдельных местах в виде фигуры, напоминающей овальную полосу надреза ножом, что характерно для многих сталей в зоне сварки в агрессивных средах (сталь 0X18H10T в крепкой азотной кислоте);
- коррозионное растрескивание (рис. 2.2, *м*) — особый вид коррозии, наблюдающийся при одновременном воздействии коррозионной среды и растягивающих напряжений (внешних или внутренних). При этом коррозионный процесс локализуется в виде узкой трещины, распространяющейся либо межкристаллитно, либо транскристаллитно. Кроме зоны распространения коррозионной трещины, на основной части поверхности металла коррозионных разрушений не отмечается. Это очень опасный вид коррозионного разрушения. Ему подвержены большинство высокопрочных сталей в хлоридсодержащих средах; высокую склонность к коррозионному растрескиванию проявляют алюминиевые, магниевые и медные сплавы в ряде сред.

*По условиям протекания процесса или виду коррозионной среды наибольшее распространение получила следующая классификация видов коррозии:*

- газовая коррозия в газовых средах при высоких температурах — ей подвергается расплавленный металл (при раз-



ливе расплава металла, его постепенном остывании, горячей прокатке, штамповке, термообработке и т. д.);

- атмосферная коррозия в естественной атмосфере или в атмосфере цеха, завода с повышенным содержанием каких-либо газовых компонентов (ржавление железной кровли крыш, стальных конструкций независимо от того, где они находятся: под открытым небом или в помещении, коррозия дуралюминовой обшивки самолета и т. д.);
- жидкостная коррозия — как в растворах электролитов, так и в неэлектропроводных жидкостях (бrome, жидком топливе, расплаве серы и т. д.);
- подземная коррозия — в почвах и грунтах;
- водородная коррозия, или коррозионная хрупкость, — потеря металлом прочности и пластичности в результате наводороживания металла (сталь в средах, содержащих сероводород, например в сырой нефти);
- структурная коррозия — следствие структурной неоднородности металла (например, графит в чугунах, карбиды в сталях способствуют развитию этого вида коррозии в кислотах);
- коррозия внешним током — под воздействием внешнего источника тока (например, растворение анодного заземления станции катодной защиты);
- коррозия блуждающими токами — при прохождении блуждающего постоянного тока по путям, не предусмотренным проектом. Блуждающие токи обусловлены пробоем изоляции электрических кабелей, плохим заземлением электрических машин и т. д. Блуждающий ток, пересекая протяженную металлическую конструкцию (трубопровод, кабель и т. д.), создает в ней анодные и катодные зоны. Растворение металла происходит, естественно, в анодной зоне. Переменные блуждающие токи также стимулируют коррозию, но в меньшей мере, чем постоянный;

- контактная коррозия — возникает при сопряжении электрохимически разнородных металлов в электролитически проводящей среде. Растворяется (корродирует) более электроотрицательный металл;
- термоконтактная коррозия — возникает вследствие работы гальванического элемента, при разнице температур на концах металла или конструкции, находящейся в электролитически проводящей среде. Термический градиент вызывает образование анодных и катодных зон;
- щелевая коррозия в щелях и зазорах между металлами (резьбовые и фланцевые соединения), а также между металлом и неметаллом вследствие неодинакового доступа кислорода к разным зонам щели (или зазора);
- коррозионная кавитация — разрушение вследствие одновременного воздействия на поверхность металла коррозионной (жидкой) среды и ударного воздействия схлопывающихся микропустот в жидкости (быстродвижущиеся в жидкой коррозионной среде лопасти гребных винтов кораблей, направляющие насадки гребных винтов и другие детали);
- коррозия при трении (коррозионная эрозия) — разрушение металла, обусловленное одновременным воздействием коррозионной среды и трения (например, разрушение шейки вала при трении о подшипник в морской воде);
- фреттинг-коррозия — при колебательном перемещении двух поверхностей относительно друг друга в коррозионной среде (например, разрушение вибрирующих металлических поверхностей, соединенных болтами, в электролите);
- коррозия под напряжением — результат одновременного воздействия коррозионной среды и механических напряжений, как постоянных, так и переменных;
- коррозионная усталость — локализованное в виде трещин разрушение металла при одновременном воздей-

ствии коррозионной среды и знакопеременных (или циклических) механических нагрузок;

- радиационная коррозия — протекает под действием различных излучений;
- микробиологическая коррозия (биокоррозия) — за счет продуктов жизнедеятельности бактерий, плесени или грибов (выделение кислот, сероводорода, аммиака), наблюдается на металлических конструкциях во влажных почвах, в морской воде, во влажной атмосфере.

Практически это деление весьма условно, поскольку чаще всего несколько видов коррозии могут наблюдаться одновременно.

Местная коррозия гораздо опасней равномерной или общей коррозии: ее опасность тем больше, чем выше степень неравномерности коррозии, локальная коррозия труднее определяется и количественно рассчитывается весьма приближенно (рис. 2.3).

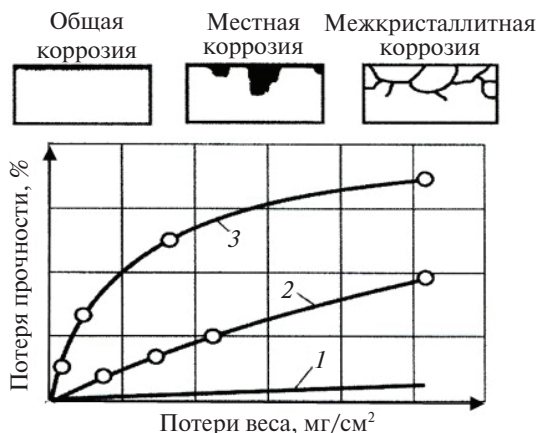


Рис. 2.3. Изменение механических свойств металла в результате различных видов коррозии:

1 — общая коррозия; 2 — местная (очаговая) коррозия; 3 — межкристаллитная коррозия

Локальное разрушение (питтинг, ножевая или интеркристаллитная межкристаллитная коррозия) приводит к потере конструкцией механических свойств и часто к аварийному разрушению. Степень неравномерности коррозии оценивают по отношению свободной от коррозии площади к прокорродировавшей поверхности.

Определение характера коррозионного разрушения имеет принципиальное значение при выборе способа расчета скорости коррозии и в дальнейшем при определении метода защиты от коррозии конструкционных металлических материалов.

## **2.1.2. Показатели коррозионного разрушения металлов и сплавов**

### **2.1.2.1. Качественные показатели коррозионного разрушения**

К качественным показателям относятся результаты визуального наблюдения (как указано в методике, с. 7): описание, фотографирование и наблюдение за изменением внешнего вида, установление характера разрушения, проводимого с помощью микроскопа (см. рис. 1.2). Это практически первый этап обнаружения коррозии, а изучение поверхности под микроскопом и расчет коррозионных поражений по программе Siams дает возможность количественно определить число точек коррозии на единицу площади поверхности, т. е. вычислить скорость коррозии по количеству мест поражения. Однако метод имеет свои достоинства и недостатки: он служит неразрушающим методом контроля и в случае обнаружения критического поражения позволяет своевременно принять защитные меры. Недостатком этого метода является то, что наблюдение может вестись за поверхностью достаточно гладкой, полированной, поскольку точное микроскопическое определение точек коррозионного поражения в значительной степени зависит от глубины резкости при данном увеличении микроскопа. Этот метод,

как и другие, очень перспективен в сочетании с независимыми иными методами изучения коррозии.

#### 2.1.2.2. Количественные показатели коррозионного разрушения

Наиболее важной характеристикой процесса коррозии, как указывалось выше, является скорость коррозии металла в данной среде. Скорость коррозии определяют как мгновенную (ускоренные методы коррозионных испытаний) в данный момент времени, так и в процессе коррозии, и в течение длительных коррозионных испытаний.

Главной задачей при выборе способа коррозионных испытаний является сохранение механизма коррозионного процесса.

Для наиболее объективного определения скорости коррозионного поражения обычно наблюдают за изменением какой-либо характеристики металла, изменяющейся в процессе коррозии или характеризующей результат коррозии. Это может быть изменение внешнего вида поверхности, изменение массы, выделение газообразных веществ или образование продуктов коррозии, изменение электросопротивления, механических свойств и др.

#### 2.1.2.3. Определение скорости коррозионного разрушения по изменению веса образца

Наиболее простым и достаточно достоверным способом определения скорости коррозии является *гравиметрический*. Однако он дает достоверную информацию лишь в том случае, если коррозия является равномерной, распространяется по всей поверхности, и тем объективнее, чем меньше отношение массы корродирующего образца к его поверхности (см. рис. 2.2, а, б, в).

В зависимости от условий коррозии и в основном от образующихся продуктов коррозии определяют скорость коррозии:

- по положительному показателю изменения массы

$$K_m^+ = \frac{\Delta m^+}{S\tau}, \quad (2.1)$$

где  $\Delta m^+$  — увеличение массы металла на корродирующей поверхности за счет образования продуктов коррозии, плотно сцепленных с поверхностью металла;  $S$  — площадь корродирующей поверхности, см<sup>2</sup>;  $\tau$  — время коррозии, ч.

Если продукты коррозии металла легко отделяются от поверхности, такой показатель коррозии не применим, так как он не дает объективного показателя изменения массы. В этом случае тщательно удаляют все продукты коррозии и рассчитывают скорость коррозии так, как рекомендуется в прил. 1;

- по отрицательному показателю изменения массы

$$K_m^- = \frac{\Delta m^-}{S\tau}, \quad (2.2)$$

где  $\Delta m^-$  — убыль массы металла после удаления продуктов коррозии.

При необходимости можно пересчитать значения из положительного показателя скорости коррозии в отрицательный и наоборот, если известен состав продуктов коррозии. Продукты коррозии можно определить рентгеноструктурным (при соотношении массы продуктов коррозии к массе исследуемого образца не менее 1:20), аналитическим, микрорентгеноструктурным, микрорентгеноспектральным и другими методами. Формула для перерасчета выглядит так:

$$K_m^- = \frac{K_m^+ n_{ok} A_{Me}}{n_{Me} M_{ok}}, \quad (2.3)$$

где  $n_{ok}$  — валентность окислителя;  $A_{Me}$  — атомный вес металла, г/моль;  $n_{Me}$  — валентность металла;  $M_{ok}$  — молекулярный вес окисла, г/моль.

Весовые показатели коррозии наиболее объективно отражают процесс коррозии в случае ее равномерного протекания, т. е. при общей или сплошной коррозии. Прямые методы расчета скорости коррозии, основанные на измерении массы металла (как потеря, так и прибыли), не могут быть использованы для оценки скорости локальной коррозии в связи с невозможностью удаления продуктов коррозии из зон локального поражения и точного определения площади прокорродировавшей поверхности. В этом случае используют косвенные методы, основанные на измерении какого-либо свойства, зависящего от степени коррозионного поражения.

#### 2.1.2.4. Определение скорости коррозии по изменению геометрических параметров корродирующей поверхности

**Изменение геометрических параметров поверхности.** Таким показателем пользуются для определения как общей неравномерной коррозии, так и местной, поверхностной. При этом на профилографе снимают кривую до коррозии и после коррозионного разрушения. Пользуясь статистическими методами обработки результатов измерений, определяют максимальное и среднее отклонение от средней линии поверхности металла,  $R_{\max}$ ,  $R_{\min}$ , частоту отклонений  $f$  на анализируемом отрезке длиной  $L$ , и, сопоставляя данные различных измерений при изменяющихся условиях коррозии, определяют степень коррозионной стойкости металла или сплава.

Данный метод, так же как и многие другие, имеет относительное применение им можно успешно пользоваться в сочетании с другими методами.

**Объемный показатель скорости коррозии.** Объемный показатель коррозии объем поглощенного или выделившегося в процессе коррозии металла газа  $V_o$ , отнесенный к единице поверхности металла и к единице времени

$$K_{\text{об}} = \frac{V_0}{S\tau}.$$

Объем газа обычно приводят к нормальным условиям:  $t = 0^\circ\text{C}$ ,  $T = 273\text{ K}$ ;  $P = 1\text{ ат}$  (1013 гПа) или 760 мм рт. ст.

Применительно к электрохимической коррозии металлов, когда процесс катодной деполяризации осуществляется за счет разряда ионов водорода, например, по схеме



или ионизации молекул кислорода по схеме



вводятся еще водородный ( $K_{\text{H}}$ ) и кислородный ( $K_{\text{O}}$ ) показатели соответственно.

Водородный показатель — объем выделившегося в процессе коррозии водорода, отнесенный к единице поверхности металла и единице времени.

Кислородный показатель — объем поглощенного в процессе коррозии кислорода единицей корродирующей поверхности в единицу времени.

Водородный и кислородный показатели могут также быть представлены уравнением

$$K = \frac{273(P - P_{\text{H}_2\text{O}})V_{\text{изм}}}{760TS\tau},$$

где  $V$  — объем, выделившегося или поглощенного в процессе коррозии газа при температуре  $T$  и давлении  $P$ , см<sup>3</sup>;  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  — давление насыщенного водяного пара при температуре  $T$ , мм рт. ст., Па.

**Определение скорости коррозии в растворе по аналитическому анализу компонентов раствора.** Скорость коррозии определяется при этом методе по скорости накопления продуктов растворения в определенном объеме электролита и пересчитывается на отрицательный весовой показатель коррозии:



$$K_c = \frac{C_{\text{Me}}}{S\tau}, \quad (2.4)$$

где  $K_c$  — скорость коррозии металла по анализу раствора, (г/мл)/(см<sup>2</sup>·ч);  $C_{\text{Me}}$  — концентрация ионов корродирующего металла в растворе, г/мл.

В случае коррозии сплавов или сталей с различными включениями (в том числе коррозионно-активными) или легирующими элементами этим методом удобно пользоваться для определения скорости коррозии различных компонентов сплава и выяснения компонента, инициирующего коррозионный процесс, а также для выяснения механизма коррозионного разрушения.

**Токовый показатель определения скорости коррозии.** Для исследования электрохимической коррозии металлов удобно пользоваться токовым показателем  $i_a$  — анодной плотностью тока ( $i_a = I/S$ ), характеризующей скорость коррозионного процесса.

На основе закона Фарадея можно установить связь между токовым показателем  $i$ , А/см<sup>2</sup>, и показателем изменения массы  $K_m$ , г/(м<sup>2</sup>·ч).

По закону Фарадея

$$\Delta m = \mathfrak{E}Q, \quad (2.5)$$

где  $\mathfrak{E}$  — электрохимический эквивалент металла, равный отношению атомного веса металла к произведению его валентности или числу электронов, принимающих участие в процессе окисления металла  $n$ , и постоянной Фарадея  $F = 26,8 \text{ А} \cdot \text{ч/г-экв}$ :

$$\mathfrak{E} = \frac{A_{\text{Me}}}{nF}, \quad (2.6)$$

где  $A_{\text{Me}}$  — атомный вес металла;  $Q$  — количество электричества, А·ч (А·с), при прохождении которого через электрохимическую систему выделилось  $\Delta m$  вещества:

$$Q = I\tau, \quad (2.7)$$

где  $I$  — ток, А (мА).

Следовательно, подставляя в уравнение (2.5) уравнения (2.6) и (2.7), получим

$$\Delta m = \frac{A_{\text{Me}} I \tau}{nF},$$

тогда

$$K_m^- = \frac{\Delta m}{S\tau} = \frac{A_{\text{Me}} I \tau}{nFS\tau} = \frac{A_{\text{Me}} i_a}{nF},$$

$$I = \frac{K_m^- nF}{10000 A_{\text{Me}}} = 2,68 \cdot 10^{-3} \frac{K_m^- n}{A_{\text{Me}}},$$

где  $n$  — валентность иона металла, переходящего в раствор;  
 $K_m$  — скорость коррозии, рассчитанная по убыли массы, г/(м<sup>2</sup>·ч);  
 $F = 26,8 \text{ А} \cdot \text{ч/г-экв}$  — постоянная Фарадея.

Токовый, массовый и объемный показатели могут быть легко пересчитаны один из другого:

$$K_m^- = \frac{0,8917 K_{\text{H}_2} A_{\text{Me}}}{n},$$

$$K_m^+ = \frac{1,7862 K_{\text{O}_2} A_{\text{Me}}}{n},$$

$$i = 2,3896 \cdot 10^{-3} K_{\text{H}_2},$$

$$i = 4,7870 \cdot 10^{-3} K_{\text{O}_2}.$$

**Определение скорости коррозии по изменению электрического сопротивления.** В ряде случаев скорость коррозии за определенное время испытаний  $\tau$  можно определить по изменению электросопротивления металла до и после коррозии. В этом случае показатель скорости коррозии ( $K_R$ ) рассчитывается по уравнению:

$$K_R = \frac{R_1 - R_0}{R_0},$$

где  $R_1$  и  $R_0$  — электрическое сопротивление образца соответственно после и до коррозии в течение времени  $\tau$ .

При измерении электрического сопротивления площадь сечения образцов металла должна быть одинаковой во всем цикле испытаний. Это условие соблюдается далеко не всегда. По этой причине чаще определяют изменение удельного сопротивления, т. е. изменение электрического сопротивления на единицу площади сечения образца ( $1 \text{ см}^2$ ,  $1 \text{ мм}^2$ ) при длине, равной единице ( $1 \text{ см}$ ,  $1 \text{ м}$ ).

Определение изменения электрического сопротивления (или удельного сопротивления) имеет ограниченное применение. Для листового металла этот метод пригоден при толщине листа не более 3 мм. Наиболее надежные данные получаются для проволоочных образцов. Этот метод практически не пригоден для сварных образцов.

**Механический показатель скорости коррозии  $K_m$**  — изменение какого-либо показателя механических свойств металла за время коррозии  $\tau$ . Сравнительно часто пользуются изменением предела прочности. Прочностной показатель за время  $\tau$  при этом выражается так:

$$K_\sigma = \frac{\Delta\sigma_{\text{в}}}{\sigma_{\text{во}}} \cdot 100 \%,$$

где  $\Delta\sigma_{\text{в}}$  — изменение предела прочности при растяжении после коррозии образца в течение времени  $\tau$ ;  $\sigma_{\text{во}}$  — предел прочности при растяжении образца до коррозии.

**Глубинный показатель скорости коррозии  $K_n$**  — глубина коррозионного разрушения металла  $\Pi$  в единицу времени  $\tau$  (например, мм/год):

$$K_n = \Pi/\tau. \quad (2.8)$$

Глубина коррозионного разрушения  $\Pi$  может быть средней или максимальной. Глубинный показатель коррозии можно использовать для характеристики как равномерной, так и нерав-

номерной коррозии (в том числе и местной) металлов. Он удобен для сравнения скорости коррозии металлов с разными плотностями, и этот показатель скорости коррозии, в отличие от определения скорости коррозии по потере массы, учитывает природу металла (его плотность). Недостаток весового показателя коррозии заключается в невозможности сравнивать между собой металлы, имеющие различную плотность. Действительно, при одинаковой скорости коррозии свинца и магния фактическая глубина коррозии магния при равномерной коррозии будет в 6,5 раз больше.

Для сравнения коррозионных разрушений переход от отрицательного, массового, токового и объемных показателей к глубинному показателю коррозии (в миллиметрах в год), может быть осуществлен лишь для равномерной коррозии по уравнениям

$$\Delta m^- = d S \Pi, \quad (2.9)$$

$$K_m^- = \frac{\Delta m^-}{S \tau} = \frac{d S \Pi}{S \tau} = \frac{d \Pi}{\tau}, \quad (2.10)$$

где  $d$  — плотность металла, г/см<sup>3</sup>;  $\Pi$  — глубина коррозионного поражения, мм;  $\tau$  — время коррозии, год.

Из уравнений (2.9) и (2.10) получают выражение

$$\Pi = \frac{K_m^- \tau}{d}. \quad (2.11)$$

Если скорость коррозии имеет размерность грамм на метр в квадрате-час (г/м<sup>2</sup>·ч), время коррозии один год, плотность металла выражается в грамм на сантиметр в кубе (г/см<sup>3</sup>), то при перерасчете из уравнения (2.11) вычисляют глубинный показатель скорости коррозии

$$K_{\Pi} = \Pi / \tau = \frac{8,76 K_m^-}{d}. \quad (2.12)$$

По табл. 1.1 (ГОСТ 13819–84) определяют коррозионную стойкость металлов и сплавов.

Все сказанное ранее по расчетам скоростей коррозии может быть отнесено как к химическому, так и к электрохимическому механизму коррозии. Именно в различных методах определения скоростей коррозии и их сопоставлении кроется возможность определения механизма коррозионного разрушения, а следовательно, возможность и эффективность различных способов защиты от коррозии. Так, если *токовый показатель* скорости коррозии достаточно близок к значению скорости коррозии по потере массы, можно предположить, что коррозия протекает по электрохимическому механизму. Следовательно, и способы защиты могут быть электрохимическими, например анодная или катодная защита. Если близки объемный и весовой показатели, то способом защиты может быть выбран метод изменения агрессивности среды, обескислороживание растворов или иные методы.

### **2.1.3. Методика проведения испытаний коррозионного поведения металлических материалов**

Цель исследований — определить характер коррозионных разрушений металлов и сплавов в различных средах (равномерная, локальная МКК, питтинговая и т. п. при различных рН среды и в присутствии ионов пассиваторов и активаторов); рассчитать скорость коррозии различными методами; сделать вывод о коррозионной стойкости изучаемых металлов (по шкале коррозионной стойкости) и выборе адекватного метода исследования.

#### **2.1.3.1. Материалы и методика исследований**

Материалами для изучения могут служить стали различных марок, в том числе с коррозионно-активными неметаллическими включениями (КАНВ), титановые сплавы, медь, цинк,

алюминий и другие металлы и сплавы, в зависимости от цели исследований. Образцы изготавливают в виде прямоугольных пластин, дисков, проволоки, цилиндров в зависимости от выбранной методики. При изучении влияния внутренних факторов на скорость коррозионного разрушения выбирают сплавы,

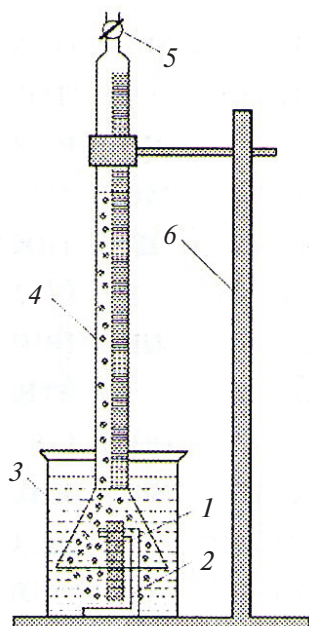


Рис. 2.4. Схема эвдиометра для определения объема газа, выделяющегося при коррозии металлов в кислотах:

1 — воронка, установленная над образцом исследуемого металла в объеме электролита; 2 — держатель образца; 3 — испытуемый раствор; 4 — отградуированная бюретка для сбора выделяющегося водорода; 5 — кран; 6 — штатив

отличающиеся химическим составом, с различным содержанием легирующих компонентов, с разной структурой, с различным содержанием КАНВ и др. Влияние внешних факторов оценивают по изменению химического состава коррозионной среды, ее pH, температурным условиям, содержанием коррозионно-активных компонентов — активаторов коррозии ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  и т.д.) и пассиваторов коррозии ( $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  и др.).

Для подготовки образцов используют полировальный станок, изучение состояния поверхности металла производят при помощи оптического микроскопа марки NIKON Epi-phot 200. При гравиметрических измерениях образцы взвешивают на весах производства фирмы SHIMADZU марки AUW1200 с точностью до 0,00001 г. pH раствора определяют при помощи pH метра марки pH-Meter — 410 («Аквилон»). Изучение скорости коррозии металлов в кислотах осуществляют объемным методом, основанным на измерении количества водорода, выделившегося

ся в процессе растворения металла эвдиометром, а также гра-  
виметрически по изменениям массы образца в результате ис-  
пытания.

Экспериментальной установкой для определения скорости  
коррозии по объему выделившегося водорода может служить  
эвдиометр, схема которого проведена на рис. 2.4.

Для определения скорости коррозии металлов в соответ-  
ствии с объемом выделившегося в процессе коррозии водоро-  
да воронку 1 устанавливают над образцом, укрепленным в дер-  
жателе 2 и помещенным в стакан с исследуемым раствором 3.  
Выделяющийся в процессе эксперимента водород собирают  
в бюретке 4 при закрытом кране 5, при помощи которого пе-  
ред опытом заполняют бюретку, укрепленную в штативе 6, рас-  
твором для испытаний.

#### 2.1.3.2. Порядок проведения работы

1. В соответствии с задачей исследований выбрать для испы-  
таний образцы металлов и сплавов с соответствующей структу-  
рой, химическим составом, подвергнуть их требуемой термооб-  
работке, приготовить коррозионно-активные среды, в которых  
необходимо изучить коррозионную стойкость материала. Под-  
готовить поверхность металла: отшлифовать, полировать, обе-  
жирить органическим растворителем, тщательно высушить,  
определить с помощью штангенциркуля геометрические разме-  
ры области, подвергаемой коррозионному воздействию, с точ-  
ностью до 0,01 мм. Нанести маркировку на образцы и взвесить  
их на аналитических весах с точностью до 0,00001 г. Размеры  
образцов и их исходные массы записать в таблицу.

2. Оценить состояние поверхности образца, изучив под ми-  
кроскопом, сфотографировать, описать состояние поверхно-  
сти перед опытом.

3. Далее необходимо поместить образцы в коррозионную  
среду (не менее 3 параллельных опытов и образец-свидетель

в эксикатор) и провести испытания в течение различных отрезков времени в зависимости от цели исследований.

4. При проведении испытаний в растворах кислоты с использованием эвдиометра (см. рис. 2.3) необходимо записывать объемы выделяющего водорода через определенные промежутки времени, рассчитывать скорость коррозии при каждом измерении по уравнению (2.3) представленному выше, и строить графики зависимости скорости коррозии от времени (по объемному показателю).

5. После окончания эксперимента следует изучить состояние прокорродировавшей поверхности металла под микроскопом, зафиксировать изменения (качественно оценить коррозионные разрушения) и сделать вывод о механизме коррозии в зависимости от условий испытаний (химического состава и структуры сплава, наличия легирующих элементов и их концентрации, способа термообработки, pH коррозионной среды, концентрации коррозионно-активных компонентов и т. д.), степени равномерности коррозии (сплошная, локальная, питтинговая, межкристаллитная и т. д.).

6. Взвесить образцы после опыта. При образовании продуктов коррозии, плохо сцепленных с основой металла, удалить продукты коррозии химическим или электрохимическим способом, указанным в таблице (прил. 1 и 2). Рассчитать скорость коррозии гравиметрическим методом, оценить ошибку измерения. Построить график зависимости скорости коррозии от времени. Методом наименьших квадратов получить зависимость  $K_{Me} = f(\tau)$ .

7. В случае изучения коррозионного разрушения сплавов или сталей, содержащих КАНВ, определить аналитическим методом содержание компонентов сплава в коррозионно-активном растворе и рассчитать скорость селективного коррозионного разрушения металла по уравнению (2.4) для каждого из составляющих сплава или включения. Построить графики зависимости скорости растворения компонентов сплава и определить харак-



тер разрушения (например, обесцинкование латуни, питтинговую коррозию стали с КАНВ и т.д.).

8. Определить коррозионную проницаемость металла или сплава, группу и балл стойкости исследуемых металлов (см. табл. 2.1). Сравнить коррозионное поведение изучаемых образцов различных металлов и сделать выводы о характере коррозионного разрушения, коррозионной стойкости их и объективности применения методов изучения коррозии. Объяснить влияние химического и фазового состава сплава, а также природы и pH среды (в зависимости от цели исследования) на коррозионное поведение металла.

Работы проводить в соответствии с требованиями техники безопасности (прил. 3).

### **Вопросы для самопроверки**

1. Дайте классификацию коррозионных процессов.
2. Перечислите виды коррозионных разрушений.
3. Назовите качественные способы определения коррозии.  
Перечислите приборы для обнаружения характера коррозионных поражений, вида коррозии.
4. Опишите методы изучения коррозии.
5. Объясните отличие химической коррозии от электрохимической.
6. Перечислите количественные способы выражения скорости коррозии.
7. Приведите способы перерасчета показателей коррозии, выраженных различными способами.
8. Объясните принцип определения коррозионной стойкости по шкале коррозионной стойкости.

## 2.2. Газовая коррозия

---

Важным видом химической коррозии является газовая коррозия — процесс окисления металлов при высоких температурах, химическое взаимодействие с кислородом или с другими коррозионно-активными газовыми средами: сернистым газом, сероводородом, галоидами, углекислым газом и др. В результате газовой коррозии разрушаются лопатки газовых турбин, сопла ракетных двигателей, элементы электронагревателей, колосники и арматура печей и др. Высокотемпературной газовой коррозии подвергаются металлы в процессе их производства, а также при последующей эксплуатации изделий из них.

В общем случае поведение металлов при высоких температурах определяется жаропрочностью и жаростойкостью.

Способность металла противостоять высокотемпературной газовой коррозии называется **жаростойкостью**.

**Жаропрочностью** называют способность материала сохранять при высоких температурах достаточно высокие прочностные свойства. Обычно считается, что материал может работать до такой температуры, при которой кратковременная прочность составляет не менее  $0,6\sigma_b$  (предела прочности) при комнатной температуре. Очень часто бывает необходимо, чтобы металлы, эксплуатируемые при высоких температурах, сочетали хорошую жаростойкость с высокой жаропрочностью, что не всегда имеет место. Например, многие алюминиевые сплавы вполне жаростойки в атмосфере топочных газов при 400–450 °С, но совершенно не жаропрочны. Быстрорежущая вольфрамовая сталь достаточно жаропрочна при 600–700 °С, но не жаростойка. Примером удачного сочетания обоих свойств являются сплавы никеля с хромом. Высокой жаростойкостью обладают сплавы никеля с хромом — нихромы, содержащие 80 % никеля и 20 % хрома.

Большинство металлов (исключая благородные) термодинамически неустойчивы на воздухе и в атмосфере других газов при

обычных условиях. С повышением температуры степень термодинамической нестабильности несколько снижается, скорость реакции взаимодействия в различной степени возрастает. В отличие от электрохимической коррозии при химическом взаимодействии металла с газовой средой продукты коррозии образуются непосредственно в зоне реакции.

Процессы газовой коррозии — многостадийные гетерогенные процессы, протекающие на границе раздела фаз металл — газовая среда.

Скорость процесса газовой коррозии зависит от ряда факторов: природы металла (состава сплава), характера газовой среды, температуры среды, от защитных свойств образующихся продуктов коррозии, времени контакта газовой среды с объектом воздействия. Пленки на металле, возникающие в процессе коррозии, т. е. продукты взаимодействия металла и окисляющей среды, могут препятствовать или замедлять процесс коррозии.

Защитные свойства пленки оценивают по значению скорости окисления металла, которая устанавливается при возникновении пленки, и характеру изменения этой скорости во времени.

В некоторых случаях относительные защитные свойства пленки можно определить по времени проникновения через пленку до металла какого-либо подходящего для этих целей реагента, нанесенного на поверхность пленки.

Жаростойкость металлов, а также закон роста толщины пленок на металлах  $h$  во времени  $\tau$ , т. е.  $h = f(\tau)$ , в значительной степени зависят от защитных свойств образующихся пленок.

Защитные свойства пленки зависят также от толщины пленки, ее сплошности, ориентационного и размерного соответствия, сохранности.

Условно пленки по *толщине* делят на тонкие (невидимые), толщина которых от нескольких десятых нм до 40 нм, средние (дающие цвета побежалости), толщина которых от 40 до 500 нм, толстые (видимые), толщина которых свыше 500 нм и достига-

ет во многих случаях значительной величины (например, окалина на стали).

Защитными свойствами могут обладать пленки на металлах различной толщины в зависимости от природы металла и состава образующихся продуктов взаимодействия металлического материала и коррозионно-активной среды.

*Условие сплошности* состоит в том, что молекулярный объем окисла, возникающего из металла и кислорода ( $V_{ok}$ ), должен быть больше объема металла ( $V_{Me}$ ), израсходованного на образование молекулы окисла. В противном случае пленки окисла не хватит, чтобы покрыть сплошным слоем весь металл, в результате чего она получается рыхлый, пористый. Критерием защитных свойств может служить условие сплошности, которое сформулировано Пиллингем и Бедвордсом (правило ПБ) и заключается в следующем:

- если  $V_{ok}/V_{Me} < 1$ , то пленка не может быть сплошной;
- если  $V_{ok}/V_{Me} > 1$ , то пленка может быть сплошной, здесь  $V_{ok}$  — молекулярный объем окисла;  $V_{Me}$  — объем металла, израсходованного на образование молекулы окисла.

Пленки, не удовлетворяющие условию сплошности ( $V_{ok} < V_{Me}$ ), не обладают защитными свойствами, поэтому металл подвергается дальнейшей коррозии. Если  $V_{ok} > V_{Me}$ , пленка сплошная и может обладать защитными свойствами.

Соотношение объемов оксида и металла, на котором образуется пленка, легко подсчитать.

Объем 1 грамм-атома металла:

$$V_{Me} = A/d_{Me},$$

где  $A$  — атомная масса (вес) металла;  $d_{Me}$  — плотность металла.

Объем грамм-молекулы полученного оксида:

$$V_{ok} = M/(n d_{ok}),$$

где  $M$  — молекулярная масса (вес) оксида;  $n$  — число атомов металла в оксиде;  $d_{ok}$  — плотность оксида.

Иначе — условие сплошности можно выразить через соотношение

$$V_{ok}/V_{Me} = \frac{Md_{Me}}{nd_{ok}A} \geq 1.$$

В таблице на с. 88–89 приведены значения соотношения объемов окисла и металла, рассчитанные для ряда металлов. К металлам, не удовлетворяющим условию сплошности, относятся все щелочные и щелочноземельные металлы (за исключением бериллия), в том числе и имеющий большое техническое значение металл — магний.

Защитные свойства пленки бывают обусловлены рядом факторов, из которых сплошность является необходимым, но недостаточным условием. В реальных условиях роста пленки в ней могут возникнуть такие внутренние напряжения, которые начнут разрушать ее и тем самым значительно уменьшат ее защитные свойства. В частности, у пленок с  $V_{ok}/V_{Me} \gg 1$  не может быть высоких защитных свойств, например у  $MoO_3$  или  $WO_3$ . В качестве верхней границы отношения объемов можно указать примерную величину с  $V_{ok}/V_{Me} < 2,5$ .

Таким образом, ориентировочно можно считать, что достаточно хорошими защитными свойствами обладают пленки на металлах при соблюдении условия

$$1 < V_{ok}/V_{Me} < 2,5.$$

Могут быть и другие причины разрушения образовавшейся пленки: недостаточная пластичность пленки, летучесть образовавшегося оксида, изменение кристаллической структуры пленки.

Условие сплошности выведено для окисных пленок, но оно применимо и к другим пленкам продуктов коррозии на металлах.

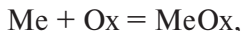
Важное условие при формировании защитных оксидных пленок заключается в необходимости *ориентационного и размерного соответствия кристаллических решеток* образующей-

ся пленки и металла. Сущность ориентационного соответствия сводится к требованию максимального сходства кристаллической решетки металла и образующего оксида при минимальном смещении атомов. При наличии кристаллической структуры оксида, близкой к структуре металла, защитные свойства такой пленки лучше, чем пленки неориентированного по отношению к металлу оксида. Данные закономерности могут быть применимы и к другим видам пленок из продуктов коррозии на поверхности металла.

Сохранность пленки продуктов коррозии, а следовательно, и ее способность противостоять коррозии зависят от механических воздействий на поверхность металла. Механическое разрушение пленки из продуктов коррозии и ее неспособность восстанавливаться за счет химических взаимодействий приводит к инициированию коррозии.

### 2.2.1. Законы роста пленок на металлах

Кинетика коррозии металлов в газах определяется механизмом их взаимодействия с окисляющим элементом (кислород, сероводород и др.). Хотя в основе своей взаимодействие металла с окислителем описывается простейшей химической реакцией типа



механизм окисления всех металлов, как правило, достаточно сложен и зависит от ряда физических и химических процессов.

В общем случае процесс окисления включает в себя следующие основные физические и химические процессы (стадии окисления):

- подвод окислителя к поверхности раздела пленка—газ посредством диффузии в газовой фазе (внешняя массопередача);

- физическая и химическая адсорбция молекул окислителя (Ох) на поверхности металла:



в случае окисления в атмосфере кислорода



- ионизация адсорбированного кислорода



- переход металла в форме ионов и электронов из металлической фазы в окисел:



- подвод анионов окислителя к поверхности металла через пленку, образованную окислителем, например оксидную, или катионов металла к поверхности пленки посредством диффузии в твердой фазе оксида (внутренняя массопереносная задача);
- собственно химическая реакция с образованием продуктов окисления:



- отвод продуктов коррозии из реакционной зоны, если образовавшийся окисел при данной температуре летуч и частично или полностью возгоняется.

При образовании незащитной (пористой) пленки наиболее медленная (лимитирующая) стадия процесса — химическое взаимодействие (рис. 2.5). Скорость роста пленки для этого случая будет величиной постоянной — толщина пленки пропорциональна времени окисления.

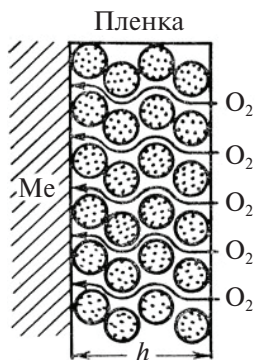


Рис. 2.5. Схема роста пористой (незащитной) оксидной пленки на поверхности металла:

$h$  — толщина оксида;  
окислитель — кислород

Скорости процессов, протекающих на каждой из стадий, в общем случае различаются. Так как все возможные стадии окисления протекают последовательно, то скорость всего процесса будет определяться скоростью наиболее замедленной стадии. Если лимитирующей стадией является химическая реакция, то процесс окисления находится в области кинетического контроля. В том случае, когда наиболее заторможенной стадией является массопередача (диффузия реагентов), говорят о диффузионном контроле процесса окисления. При сопоставимых скоростях лимитирующих стадий имеет место смешанный диффузионно-кинетический контроль.

Закон роста окисной пленки во времени в значительной степени зависит от защитных свойств пленки оксида. Заметными защитными свойствами могут обладать только сплошные пленки, т. е. покрывающие сплошным слоем всю поверхность металла. Пленки, обладающие защитными свойствами способны замедлить или предотвратить коррозию.

#### 2.2.1.1. Рост пористой (незащитной) пленки на поверхности металла в процессе газовой коррозии

Если при окислении металлов протекают процессы, не приводящие к образованию сплошной пленки продуктов коррозии (что возможно при наличии возгоняющихся в данных условиях оксидов, рыхлых пористых или растрескивающихся соединений), то скорость коррозии может контролироваться либо скоростью химической реакции окислителя и металла, либо скоро-



стью процессов, вызывающих нарушение целостности пленки. Таким образом, максимально возможная скорость химической коррозии металла — это скорость химической реакции взаимодействия металла и окислителя, в частности, кислорода.

**Линейный закон роста пленок на металлах или окисления металла.** Пленки, не образующие сплошного и плотного слоя (например, при  $V_{ok}/V_{Me} < 1$ ), когда продукты взаимодействия не защищают поверхность металла от агрессивной среды, не являются защитными, так как окисляющий газ может сравнительно свободно проникать через них к поверхности металла (см. рис. 2.5), адсорбироваться на ней и вступать с металлом в химическую реакцию (2.17), которая является наиболее заторможенной стадией процесса.

Поскольку в рассматриваемых случаях пленка практически не препятствует окислению металла ни на одном этапе, скорость окисления должна оставаться постоянной в течение всего процесса окисления. Скорость реакции при этом не зависит от толщины образующейся пленки и может быть выражена уравнением

$$dh/d\tau = K_c C, \quad (2.18)$$

где  $h$  — толщина пленки (измеряемыми параметрами могут быть также изменение массы на единицу площади поверхности образца  $\Delta m/S$  или количество кислорода  $Q$ , поглощенного образцом; при этом закономерность (2.18) сохраняется);  $\tau$  — время;  $K_c$  — константа скорости роста оксидной пленки, зависящая от концентрации кислорода в газовой фазе и давления газа (с увеличением этих параметров она также увеличивается);  $C$  — концентрация окислителя на поверхности металла.

Разделив переменные, получим

$$dh = K_c C d\tau. \quad (2.19)$$

Для того чтобы получить зависимость толщины пленки  $h$  от времени окисления металла  $\tau$ , интегрируем уравнение (2.19):

$$\int dh = K_c C \int d\tau.$$

Взяв неопределенный интеграл, получаем уравнение прямой (линейный закон роста пленки):

$$h = K_c C \tau + \text{const} = k_1 \tau + C_1. \quad (2.20)$$

При заданной температуре и определенном значении концентрации окислителя на поверхности металла  $C$  произведение  $K_c C \approx \text{const} = k_1$ ,  $C_1 = h$  при  $\tau = 0$ , т. е. такова толщина окисной пленки на металле перед опытом. В большинстве экспериментов значение постоянной  $C_1$  в уравнении (2.20) слишком мало или равно нулю; в этом случае уравнение роста окисной пленки принимает вид

$$h = k_1 \tau. \quad (2.21)$$

Для нахождения константы  $k_1$  в случае линейного закона строится график (рис. 2.6) в координатах  $h = f(\tau)$ , представляющий собой прямую линию, тангенс угла наклона которой равен  $k_1$  ( $\text{tg } \alpha = k_1$ ) (рис. 2.6).

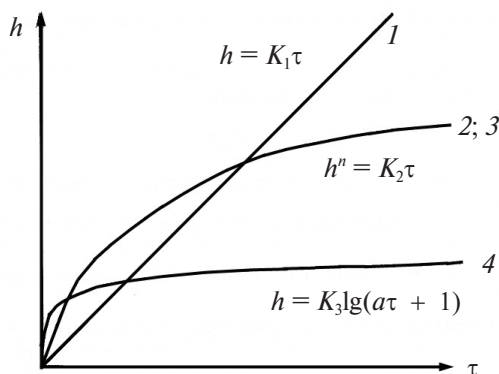


Рис. 2.6. Законы роста пленок на металлах в координатах  $h = f(\tau)$ :

1 — линейный закон роста пленки; 2, 3 — параболический и степенной закон роста пленки; 4 — логарифмический закон роста пленки

Линейный закон роста окисной пленки имеет место при окислении в воздухе и кислороде металлов, окислы которых не удовлетворяют условию сплошности (щелочных и щелочно-земельных металлов, магния) или летучи и частично возгоняются при высоких температурах, что делает их пористыми (например, вольфрама, молибдена, а также сплавов, содержащих значительное количество этих металлов).

#### 2.2.1.2. Рост сплошной защитной пленки на поверхности металла

Сплошные пленки, не имеющие механических дефектов и прочно связанные с металлом, являются защитными, т. е. затрудняют проникновение реагентов (металла и окислителя) друг к другу при их перемещении в слое окисла. Рост таких пленок сопровождается самоторможением процесса, т. е. уменьшением скорости коррозии по мере утолщения пленки. Процесс роста сплошной окисной пленки состоит из следующих отдельных стадий, протекающих последовательно и параллельно: диффузии газа к поверхности раздела пленка—газ (стадия 1), его адсорбции (стадия 2, уравнения (2.13), (2.14)), ионизации окислителя (стадия 3, уравнение (2.15)) и металла (стадия 4, уравнение (2.16)), диффузии катионов и анионов в зону реакции (стадия 5) собственно химической реакции (стадия 6, уравнение (2.17)). Нетрудно заметить, что в этом сложном процессе окисления металла стадии диффузии катионов металла и анионов окислителя в слое оксида в зону реакции протекают параллельно (стадия 5). Таким образом, если одна из этих стадий протекает значительно быстрее другой, то второй стадией можно пренебречь. Все остальные стадии процесса окисления металла протекают последовательно и взаимозависимы. В зависимости от внешних условий, толщины и качества образующейся пленки скорость процесса окисления, т. е. установившаяся суммарная скорость этого сложного процесса, который состоит из нескольких простых последовательных стадий, обычно определяется ско-

ростью самой заторможенной стадии или иногда скоростями двух наиболее заторможенных стадий. При обычных температурах реакция окисления протекает по законам химической кинетики, т. е. с увеличением температуры скорость химической реакции быстро увеличивается, а скорость диффузии возрастает очень медленно, в результате чего при высоких температурах скорость коррозии начинает подчиняться законам диффузии. Диффузионный характер процесса проявляется тем резче, чем толще пленка и чем она качественнее.

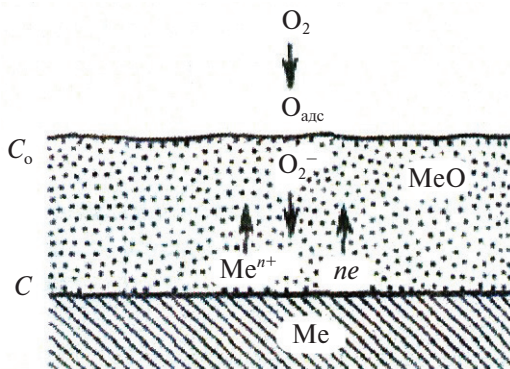


Рис. 2.7. Рост сплошной окисной пленки на поверхности металла:

$C_0$  — концентрация кислорода (окислителя) на поверхности раздела пленка–газ;  $C$  — концентрация кислорода (окислителя) у поверхности металла

**Параболический закон окисления металлов.** Закономерности роста такой пленки определяются закономерностью перемещения в ней частиц окислителя и (или) металла. Такими частицами в общем случае могут быть катионы, анионы и электроны. Механизм перемещения частиц в пленке представляет собой диффузию. Независимо от места расположения зоны роста пленки (со стороны газовой среды, металла или внутри пленки) кинетическая закономерность окисления одинакова — она выражается уравнением квадратичной параболы.

Окисление по параболическому закону наблюдается в тех случаях, когда на поверхности металла образуется сплошная, плотно прилегающая к его поверхности оксидная пленка.

Уравнение роста оксидной пленки в этом случае легко получается из основного уравнения диффузии — закона Фика:

$$dm/d\tau = - \frac{DS dC}{dh}, \quad (2.22)$$

где  $dm$  — бесконечно малая масса окислителя, проходящая за бесконечно малый интервал времени  $d\tau$  через слой пленки площадью  $S$  в направлении к поверхности металла;  $D$  — коэффициент диффузии ионов окислителя (или металла) в пленке;  $dC/dh$  — градиент концентрации окислителя в пленке в направлении, нормальном к поверхности металла.

Изменение массы  $dm$  может быть выражено через изменение толщины пленки  $dh$  с помощью уравнения

$$dm = dh \delta_0 d_{ok} S,$$

где  $\delta_0$  — массовая доля окислителя, в частности, кислорода, входящего в состав оксида  $Me_m O_n$ ;

$$\delta_0 = \frac{nA_o}{mA_{Me} + nA_o}$$

(здесь  $n$  — число атомов окислителя в молекуле оксида;  $A_o, A_{Me}$  — относительная масса атомов кислорода и металла соответственно;  $m$  — число атомов металла в молекуле оксида);  $d_{ok}$  — плотность продукта окисления металла;  $S$  — площадь поверхности пленки.

Если концентрация окислителя (кислорода) на границе пленки и газовой среды равна  $C_o$ , на границе пленки и металла равна  $C$ , а внутри пленки концентрация окислителя линейно изменяется с изменением ее толщины, то с учетом выражения (2.22) получим следующее уравнение для прироста толщины пленки:

$$dh/d\tau = \frac{D(C - C_o)}{\delta_0 d_{ok} h}.$$

Поскольку в нашем случае пленка растет со стороны ее границы с металлом и диффузия — самая медленная стадия окисления, то  $C = 0$ . С учетом вышеизложенного после разделения переменных:

$$h \, dh = \frac{D(C - C_o) dt}{\delta_0 d_{ok}}$$

и последующего интегрирования имеем:

$$h^2 = \frac{2DC_o t}{\delta_0 d_{ok}} + B_2,$$

где  $B_2$  — постоянная интегрирования, определяемая из начального условия.

Если окисление металла начинается при условии наличия на его поверхности пленки толщиной  $h_0$ , то  $B_2 = h^2$  (при  $\tau = 0$ ). В том случае, когда  $h_0 = 0$  (при  $\tau = 0$ ),  $B_2 = 0$ , рост пленки описывается параболическим уравнением вида (параболический закон окисления)

$$h^2 = K_2 \tau, \quad (2.23)$$

где  $K_2$  — константа скорости параболического окисления металла,  $K_2 = \frac{2DC_o}{\delta_0 d_{ok}}$ .

Параболический закон окисления имеет место при взаимодействии с кислородом многих металлов. Однако наиболее часто на практике встречается закономерность окисления, описываемая степенным законом окисления (см. рис. 2.6):

$$h^n = K_3 \tau \quad (2.24)$$

или  $(\Delta m/S)^n = K_3 \tau$ ;

$$Q^n = K_3 \tau,$$

где  $K_3$  — константа скорости окисления;  $n$  — показатель степени (причем  $1 < n \leq 2$  или  $n > 2$ );

иногда окисление описывается кубическим уравнением.

В тех случаях, когда за счет протекания экзотермического процесса увеличивается температура или поверхность образца, значение показателя  $n$  может быть меньше 1.

Это наиболее вероятно:

1) когда на образце формируется толстая рыхлая оксидная пленка, практически не препятствующая проникновению окислителя к поверхности металла, но задерживающая тепло, выделяющееся при протекании химической реакции окисления;

2) контролирующей стадией является адсорбция окислителя, а формирующаяся оксидная пленка увеличивает поверхность образца при росте тонких оксидных пленок, когда в них происходит коагуляция вакансий и межузельных ионов;

3) происходит коагуляция вакансий с образованием пустот (пор) в оксидной пленке;

4) контролирующей стадией является граничная диффузия, как правило, при нестационарном протекании процесса окисления металлического образца: кажущийся закон окисления ( $1 < n < 2$ ), проявляющийся в определенном широком временном интервале, в более узком интервале описывается законом с показателем  $n \geq 2$ , затем из-за растрескивания оксидной пленки — с  $n \leq 1$ , а потом вновь образуется защитная пленка. Такое чередование — рост защитной пленки, ее отслаивание или растрескивание, затем опять формирование защитной пленки и т.д. — приводит к тому, что суммарная кривая в достаточно большом временном интервале будет описываться кинетическим уравнением с показателем степени  $n$ :  $1 < n < 2$ .

В тех случаях, когда  $n > 2$ , самоторможение процесса окисления оказывается большим, чем это следует из уравнения (2.23), соответствующего диффузионному контролю в сплошной пленке. Причиной этого может быть прежде всего несоблюдение допущений, принятых при выводе параболического закона:

в большинстве случаев в процессе окисления может не сохраняться постоянство коэффициента диффузии, как правило, в связи с сильной зависимостью от концентрации компонентов, меняющейся в ходе окисления. К увеличению  $n$  может привести постепенное (в ходе процесса) сжатие решетки оксида, образование замкнутых микропустот, образующихся в результате коагуляции вакансий и увеличивающих пути диффузии ионов через слой оксида.

Если кривая имеет вид параболической зависимости, то для подтверждения справедливости установленной зависимости, нахождения показателя  $n$  и константы скорости окисления  $K_3$  кривую спрямляют, строя график (рис. 2.8) в координатах  $\lg h = f(\lg \tau)$ , который для параболической зависимости должен дать прямую

$$\lg h = 1/n \lg K_3 + 1/n \lg \tau,$$

где  $1/n = \operatorname{tg} \alpha$ ;  $\lg K_3/n$  — отрезок, отсекаемый на оси ординат при  $\lg \tau = 0$ .

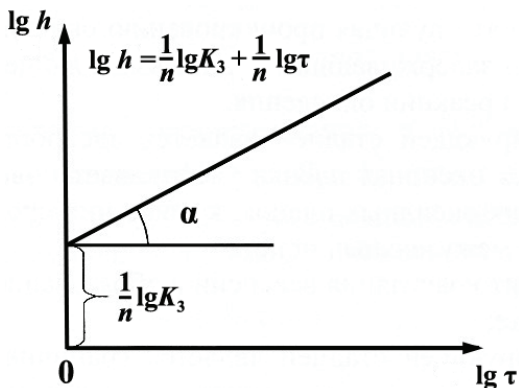


Рис. 2.8. График для определения параметров  $n$  и  $K_3$  в случае параболического (степенного) закона роста пленок



Изменение в структуре пленки по мере ее роста может привести к изменению величин  $n$  и  $K_3$  в уравнении (2.24). Смена законов в процессе окисления металлов характерна для так называемого параболейного закона (в начальный период — параболический, затем — линейный). Переход к линейному закону соответствует установлению равенства скоростей образования окисла (во внутренней части) и разрушения его (снаружи).

Для описания зависимости толщины пленки от времени в общем виде при смешанном диффузионно-кинетическом контроле процесса газовой коррозии может быть использовано уравнение, предложенное Эвансом:

$$h^2/D + 2h/K_c = 2C_0\tau + B_2, \quad (2.25)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии ионов кислорода (или металла);  $K_c$  — константа скорости химической реакции образования оксида;  $B_2$  — постоянная.

Исходными для вывода уравнения Эванса являются следующие предпосылки: для установившегося процесса коррозии скорость химической реакции (2.17) и скорость диффузии равны:

$$dh/d\tau = K_c C = \frac{D(C - C_0)}{h}. \quad (2.26)$$

При  $C = \frac{DC_0}{D + K_ch}$ , вычисленной из уравнения (2.26), получим

$$dh/d\tau = \frac{K_c DC_0}{D + K_ch}.$$

В результате преобразований получим

$$K_ch dh + D dh = K_c DC_0 d\tau. \quad (2.27)$$

Взяв неопределенный интеграл уравнения (2.27), получим выражение вида

$$K_c h \int dh + D \int dh = K_c DC_o \int d\tau.$$

В предельных случаях (чисто кинетический или диффузионный контроль) из уравнения (2.25) можно получить уравнения (2.21) и (2.23). Обозначая  $K_c C_o = K_1$ ;  $2DC_o = K_2$  и принимая  $B_2 = 0$ , уравнение можно представить в виде

$$K_1 h^2 + K_2 h = K_1 K_2 \tau.$$

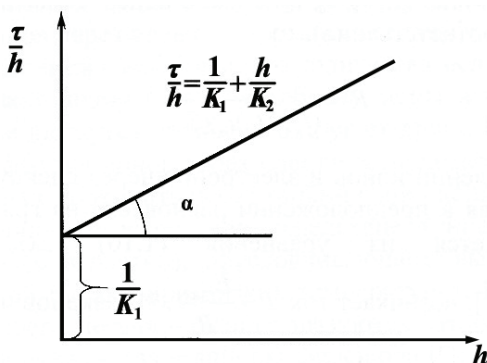


Рис. 2.9. Параболический (степенной) закон в координатах « $\tau/h - h$ »

Для нахождения неизвестных  $K_1$  и  $K_2$ , уравнение преобразуют к виду  $\tau/h = 1/K_1 + h/K_2$  и строят график в координатах  $\tau/h = f(h)$ , который должен дать прямую линию (рис. 2.9). Тангенс угла наклона этой линии  $\operatorname{tg} \alpha = 1/K_2$ , где  $1/K_1$  — отрезок, отсекаемый на оси ординат (при  $h = 0$ ).

**Логарифмический закон окисления металлов.** Этот закон наблюдается при относительно низких температурах или на начальных стадиях окисления и обычно характерен для тонких оксидных пленок ( $\sim 10$  нм). Его особенностью является более интенсивное торможение роста пленки с течением времени, чем при параболическом законе.

Существование логарифмической закономерности следует из предположения, что окисление контролируется процессом переноса ионов и электронов через пленку и торможение диффузии в пленке определяется наличием в ней большого количества мелких пузырей.

Согласно механизму Мотта и Кабреры, ионы и электроны в оксидной пленке движутся независимо друг от друга. При низких температурах диффузия ионов через пленку затруднена, в то время как электроны могут проходить через тонкий слой оксида или благодаря термоэлектронной эмиссии, или вследствие туннельного эффекта (второе более вероятно), обуславливающего высокую проводимость оксидной пленки при низких температурах. При этом на поверхности раздела металл—оксид образуются катионы, а на поверхности раздела оксид—газ — анионы кислорода (или другого окислителя). Таким образом, внутри оксидной пленки создается сильное электрическое поле, под действием которого в основном ионы и проникают через пленку, скорость роста которой определяется более медленным процессом, т. е. более заторможенным. Эта теория позволяет получить *обратный логарифмический закон* роста пленки:

$$1/h = B - K \lg \tau,$$

где  $K$  и  $B$  — постоянные.

По теории Хауффе и Ильшнера скорость образования очень тонких пленок (менее 5 нм) может контролироваться переносом электронов через оксидный слой путем туннельного эффекта. Как следует из представлений квантовой механики, число электронов массой  $m$  с энергией  $W$ , проникающих через потенциальный барьер высотой  $U$  ( $W < U$ ) и шириной, равной толщине пленки  $h$ ,

$$N = \exp \frac{4\pi h \sqrt{2m(U-W)}}{h_{\text{п}}},$$

где  $N$  — число электронов;  $h$  — толщина защитной пленки;  $m$  — масса электронов;  $U$  — высота потенциального барьера, преодолеваемая электронами;  $W$  — энергия электронов;  $h_{\pi}$  — постоянная Планка.

Поскольку процесс окисления в данном случае определяется переходом электронов через пленку, то очевидно следующее: скорость окисления, т. е. скорость роста оксидной пленки, должна быть пропорциональна числу электронов, преодолевших потенциальный барьер.

Если  $K_1$  — коэффициент пропорциональности, а коэффициент

$$K_2 = \frac{4\pi\sqrt{2m(U-W)}}{h_{\pi}},$$

где все величины для данного процесса роста пленки являются постоянными, то уравнение роста толщины пленки во времени принимает вид

$$dh/d\tau = K_1 \cdot \exp(-K_2 h). \quad (2.28)$$

После преобразования и интегрирования уравнения (2.28) (полагая, что закон роста пленки выполним, начиная с  $\tau = 0$ , при  $h = 0$ ) получим

$$\exp(K_2 h) - 1 = K_1 K_2 \tau.$$

Логарифмирование приводит к выражению

$$h = 1/K_2 \ln(K_1 K_2 \tau + 1),$$

которое приобретает вид

$$h = K_3 [\lg(a\tau + 1)],$$

где  $K_3 = 2,303/K_2$ ;  $a = K_1 K_2$  (размерность  $a$  выражена в  $\tau^{-1}$ ).

Для нахождения константы  $K_3$  в случае логарифмического закона строят график в координатах  $h = f[\lg(a\tau + 1)]$  (при фикс-

сированном  $a$ , определяемом обычно методом подбора), представляющий собой прямую линию с угловым коэффициентом  $K_3 = \operatorname{tg} \alpha$  (рис. 2.10).

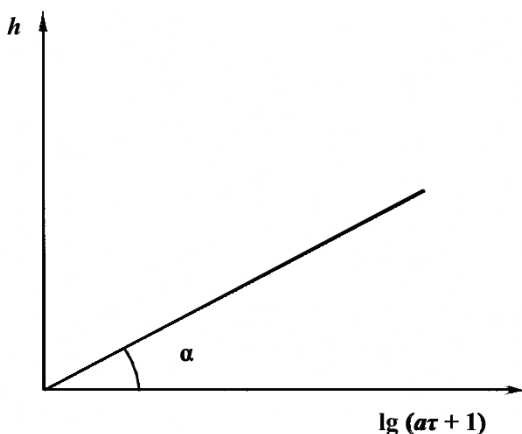


Рис. 2.10. Логарифмический закон в координатах « $h$  —  $\lg(a\tau + 1)$ »

Полагают, что перенос электронов путем туннельного эффекта определяет скорость образования самых тонких пленок, а перенос ионов — скорость роста более толстых пленок.

Такая зависимость наблюдается, например, для окисления меди при температурах ниже  $100^\circ\text{C}$ , тантала — до  $150^\circ\text{C}$ , алюминия, никеля, цинка — до  $300^\circ\text{C}$ . Рост оксидных пленок многих металлов (Fe, Al, Ti, Si, Mg, Zn, Ta, Mo и др.) в зависимости от внешних условий (температура, состав газа, время контакта) имеет неодинаковые закономерности.

### 2.2.2. Влияние различных факторов на скорость газовой коррозии

Скорость газовой коррозии в значительной степени меняется в зависимости от внешних и внутренних факторов.

*К внутренним факторам* относится природа металла, химический и фазовый состав сплава, его структура, обработка поверхности, наличие внутренних напряжений. Значительное повышение стойкости к газовой коррозии сталей происходит при легировании хромом, алюминием, кремнием, что связано с образованием на поверхности оксидных пленок с высокими защитными свойствами. Углерод не вызывает заметных изменений в скорости газовой коррозии сталей.

Структура стали оказывает влияние на коррозионную стойкость сталей. При переходе из ферритной в аустенитную структуру наблюдается некоторое замедление высокотемпературного окисления. Наиболее жаростойкой является сталь с аустенитной структурой. Хромоникелевые стали с ферритно-аустенитной структурой менее устойчивы к окислению. С увеличением содержания аустенитной составляющей скорость окисления стали снижается. Например, сталь 12X18H9T имеет более высокую жаростойкость, чем двухфазная сталь X18H5T с более высоким содержанием хрома, поскольку на двухфазных сталях образуются менее совершенные пленки, чем на однофазных. Характер обработки поверхности влияет на скорость газовой коррозии лишь в начальный момент окисления: чем выше класс чистоты поверхности, тем несколько меньше скорость газовой коррозии.

*К внешним факторам* относятся состав газовой среды и ее давление, температура, условия повышения температуры и другие факторы.

На скорость окисления металлов большое влияние оказывает парциальное давление кислорода в газовой среде. При высокотемпературном окислении меди, титана, циркония, хромистых сталей с повышением парциального давления кислорода скорость окисления сначала увеличивается, а затем при достижении некоторого критического значения  $P_{O_2}$  резко уменьшается, и в широком диапазоне давлений остается низкой. Такое уменьшение скорости газовой коррозии при возрастании пар-

циального давления кислорода в газовой смеси называют **высокотемпературной пассивацией**. Возникновение пассивного состояния металла связывают с образованием на его поверхности совершенной пленки. При дальнейшем значительном увеличении парциального давления кислорода у целого ряда легированных сталей 08X13, 30X13, 12X17 происходит нарушение пассивного состояния и скорость коррозии возрастает.

С повышением температуры скорость окисления возрастает, несмотря на уменьшение термодинамической возможности процесса. Это связано с увеличением константы скорости реакции и коэффициента диффузии кислорода.

Характер влияния температуры на скорость окисления определяется температурной зависимостью константы скорости химической реакции  $K_c$  (при кинетическом контроле) или коэффициента диффузии  $D$  (при диффузионном контроле процесса), которая определяется по одному и тому же уравнению Аррениуса:

$$K_c = K_{0c} \cdot \exp\left(-\frac{Q_c}{RT}\right),$$

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q_D}{RT}\right),$$

где  $K_{0c}$  и  $D_0$  — константы скорости химической реакции и коэффициента диффузии при  $T \rightarrow \infty$ ;  $Q_c$  и  $Q_D$  — кажущаяся энергия активации химической реакции и эффективная энергия активации диффузии соответственно (здесь и далее в джоулях на моль);  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $R = 8,314$  Дж/(моль·К).

Приведенное соотношение может быть осложнено или нарушено, если с изменением температуры меняется структура или свойства металла или образующейся на его поверхности пленки.

Для определения величины энергии активации уравнение приводят к виду

$$\ln K_c = \ln K_{0c} - \frac{Q}{RT}$$

и строят график в координатах  $\ln K = f(1/T)$ . Если график выражается прямой линией, то температурная зависимость действительно описывается уравнением Аррениуса. Энергия активации определяется тангенсом угла  $\alpha$  наклона прямой к оси абсцисс (рис. 2.11). Так как  $\operatorname{tg} \alpha = -\operatorname{tg} \beta$ , то  $Q/R = \operatorname{tg} \beta$ , откуда  $Q = R \operatorname{tg} \beta$ ;  $\ln K_0 = \ln K$  при  $1/T = 0$ .

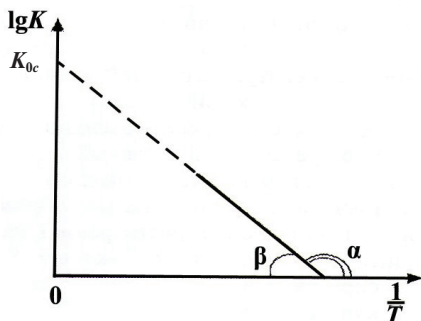


Рис. 2.11. Температурная зависимость константы скорости окисления металла

Наличие резких колебаний температуры в процессе высокотемпературной коррозии приводит к неконтролируемому увеличению скорости коррозии, так как разрушаются защитные пленки, которые зачастую имеют значительно более низкий коэффициент термического расширения, чем металл.

### 2.2.3. Способы защиты металлов от газовой коррозии

Для защиты металлов от газовой коррозии существуют следующие основные методы:

1. Жаростойкое легирование — введение в состав сплава компонентов, повышающих жаростойкость.
2. Защитные покрытия — нанесение на поверхность металлического изделия защитного металлического или неметаллического



слоя. К металлическим покрытиям, в частности, относятся и термодиффузионные покрытия, т. е. создание на поверхности металла путем диффузии другого металла в изделие слоя жаростойкого сплава.

3. Защитные или контролируемые атмосферы — изменение состава газовой атмосферы в целях понижения ее агрессивных свойств. Этот метод защиты применяется в основном при термической обработке металлов.

Одним из основных методов защиты металлов от окисления при высоких температурах является жаростойкое легирование — получение сплавов, более стойких против газовой коррозии, чем обычные не легированные специально сплавы.

Следует отметить две наиболее обоснованные теории жаростойкого легирования.

Согласно первой теории, легирующий компонент образует на поверхности сплава защитный окисел, препятствующий окислению более легкоокисляющегося основного металла. По этой теории легирующий компонент должен обладать, по крайней мере, следующими основными свойствами:

1. Окисел легирующего компонента должен удовлетворять условию сплошности, т. е. отношение объема окисла к объему металла, израсходованного на его образование, должно быть больше единицы, но меньше 2,5–3,0.

2. Размер ионов легирующего компонента должен быть меньше размера ионов основного компонента.

3. Изменение свободной энергии (изобарно-изотермического потенциала) реакции образования окисла легирующего компонента должно иметь более отрицательное значение, чем изменение свободной энергии реакции образования окисла основного компонента. Это условие эквивалентно требованию низкого давления диссоциации окисла легирующего компонента или большего сродства к кислороду легирующего компонента по сравнению с основным металлом.

4. Легирующий компонент должен давать окисел высокого омического сопротивления.

5. Плавление и сублимация окисла легирующего компонента должны протекать при высокой температуре, а также должны отсутствовать низкоплавкие эвтектики в смеси с другими образующимися окислами.

6. Необходимо образование твердых растворов при данном проценте легирования между легирующим компонентом и основным металлом.

В таблице (ниже) приведены свойства легирующих компонентов и их окислов.

**Свойства легирующих компонентов и их окислов**

Элемент, окисел	$V_{ок}/V_{Me}$	Радиус, А	$\Delta G^0_{298}$ , Дж/г-экв <sub>ме</sub>	$t$ °С
Ti	—	0,80 (11)	0	1800
	—	0,69 (111)	—	—
	—	0,64 (IV)	—	—
TiO	1,22	0,80	—	1750
Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,47	0,69	—241,19	2130
TiO <sub>2</sub> анатаз	1,95	0,64	—214,35	1825
TiO <sub>2</sub> брукит	1,80	0,64	—	—
TiO <sub>2</sub> рутил	1,76	0,64	—212,97	Разл. 1640
Zr	—	0,87	0	1930
ZrO <sub>2</sub>	1,60	0,87	—257,11	2700
Si	—	0,39	—	1420
SiO	2,21	0,39	—205,24	1710
Sn	—	1,04; 0,74	—	231,85
SnO	1,28	1,04	—127,57	Разл. 370
SnO <sub>2</sub>	1,33	0,74	—129,46	—
V	—	0,72; 0,65; 0,61; 0,4	—	1720
VO	1,34	0,72	—225,72	2000
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,77	0,65	—204,82	1970
VO <sub>2</sub>	2,20	0,61	—175,77	1640
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3,12	0,40	—156,17	690

## Окончание таблицы

Элемент, окисел	$V_{ok}/V_{Me}$	Радиус, А	$\Delta G_{298}^0$ , Дж/г-экв <sub>ме</sub>	$t$ °С
Nb	—	0,69	0	2500
NbO	1,57	—	—	—
NbO <sub>2</sub>	—	0,69	—	—
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,81	0,69	—178,95	1520
Mo	—	0,68; 0,62	0	2622
MoO <sub>2</sub>	2,18	0,68	—127,07	—
MoO <sub>3</sub>	3,45	0,62	—112,82	795
Al	—	0,57	0	660
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> гекс.	1,31	0,57	—262,55	2050
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ромб.	1,28	0,57	—	2050

Из представленной таблицы видно, что за исключением V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и MoO<sub>3</sub> все остальные окислы удовлетворяют соотношению Пиллинга-Бедвортса, т.е. образуют сплошные защитные пленки оксидов на металле. Кроме олова и циркония, радиусы ионов компонентов сплава меньше радиуса иона титана. Следовательно, остальные элементы могут повышать жаростойкость титана. Ниже приведены атомные радиусы основных легирующих элементов в титановых сплавах, нм:

Ti .....	0,145
Mo .....	0,140
V .....	0,136
Cr.....	0,128
Fe.....	0,127
Al .....	0,143
Zr.....	0,160
Sn.....	0,158
Nb.....	0,147
Mn .....	0,130

Следовательно, согласно первой теории, ионы легирующего элемента, растворяясь в оксиде основного металла, уменьшают концентрацию дефектов его решетки, что вызывает снижение скорости газовой коррозии, контролируемой диффузией ионов.

Согласно второй теории, образующийся на поверхности оксид легирующего элемента (например, BeO на бериллиевой

бронзе ZnO на латуни) должен затруднять диффузию реагентов и уменьшать скорость коррозии основного металла.

Третья теория основана на представлении об образовании шпинелей типа  $Me'Me''_2O_4$  ( $FeCr_2O_4$  на хромистых сталях,  $FeCr_2O_4$ ,  $NiFe_2O_4$ ,  $NiCr_2O_4$  — на хромоникелевых сталях,  $NiCr_2O_4$  — на нихроме), в состав которых входят как основной, так и легирующий компоненты. Высокие защитные свойства этих оксидов связывают с низкой скоростью диффузии ионов вследствие высокой плотности упаковки этих структур, защитные свойства которых тем выше, чем меньше параметр решетки.

Перечисленные теории выдвигают ряд условий к выбору легирующих элементов: необходимость большего сродства к кислороду, чем у основного металла, соблюдение условия сплошности у оксида легирующего металла, определенное соотношение валентностей ионов основного и легирующего компонента и др.

Каждое из этих требований является необходимым, но недостаточным для повышения жаростойкости металлов. Взятые же в совокупности они составляют основу для рационального выбора легирующих элементов.

Необходимая степень жаростойкости металла или сплава устанавливается стандартами или техническими условиями на соответствующие изделия и детали, предназначенные для эксплуатации в определенных условиях.

## **2.2.4. Методика проведения исследований жаростойкости металлов**

Цель работы:

- определить жаростойкость сталей и титановых сплавов при высокотемпературной газовой коррозии, проанализировать состав, структуру и определить по критерию ПБ защитные свойства образовавшегося оксида;

- установить температурную зависимость скорости окисления исследуемого металла, определить энергию активации высокотемпературной коррозии;
- определить закон роста окисной пленки во времени при высокотемпературном окислении металла (линейный, параболический, логарифмический, степенной), определить коэффициенты уравнения, выражающего найденную зависимость.

#### 2.2.4.1. Материалы исследования

Испытаниям подвергают маркированные образцы из исследуемого металла и его жаростойких сплавов с различным содержанием легирующих компонентов или различным химическим составом (сталь, медь, нержавеющая сталь, титан и др.) при различных температурах (трех-четырех) окисления. Предварительно отполированные (чистота поверхности должна быть не менее 8-го класса) и измеренные штангенциркулем с точностью до  $\pm 0,1$  мм (для последующего определения площади, подвергшейся окислению) образцы изучают под микроскопом, фотографируют поверхность и проводят химический анализ. Обезжиренные этиловым спиртом или ацетоном и выдержанные в эксикаторе с силикагелем в течение 1 ч образцы взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,00001 г помещают в открытые тигли из огнеупорного материала (фарфор, кварц), которые устанавливают в муфельную печь, нагретую до заданной температуры. Температуру испытаний создают в зависимости от класса стали и условий ее эксплуатации: для низкоуглеродистых и низколегированных сталей она должна быть в интервале 300—600 °С для средне- и высоколегированных сталей — 600—1200 °С. Температуру устанавливают и поддерживают постоянной автоматически (или с помощью терморегуляторов). Общая продолжительность испытаний для углеродистых и низколегированных сталей должна составлять 200 ч с периодическим

отбором образцов через интервалы 50, 100, 150 ч. Продолжительность испытаний для средне- и высоколегированных сталей может быть до 1000 ч и более. Концом испытания может быть момент выключения печи в случае охлаждения образцов в печи или момент извлечения тигля из печи в случае охлаждения на воздухе, в воде и масле. После окончания окисления образцов в печи (в воздушной атмосфере) образцы (в тиглях) извлекают из печи с помощью специальных щипцов, тигли закрывают крышкой во избежание потерь продуктов окисления. Окончательно остывшие на воздухе тигли с образцами помещают в эксикатор с силикагелем, выдерживают 10–15 мин, затем взвешивают вместе с тиглем, отдельно взвешивают пустые тигли и определяют привес образцов в процессе окисления.

#### 2.2.4.2. Порядок проведения работы

Определение *жаростойкости* исследуемых образцов проводят гравиметрическим методом: фиксируют изменение массы образцов до и после их выдержки в течение заданного времени при высокой температуре. Этот метод не может быть использован в случае образования на металле частично возгорающихся при повышенных температурах оксидов (например,  $\text{MoO}_3$  и  $\text{WO}_3$ ). Для решения поставленных задач используются также методы измерения электросопротивления и термогравиметрические методы.

При определении жаростойкости по увеличению веса образцов необходимо обеспечить полное сохранение и определение привеса за счет всех продуктов коррозии. По привесу образца рассчитывают скорость окисления по формуле (2.1).

При оценке жаростойкости по уменьшению веса образцов (в случае, когда продукты коррозии плохо сцеплены с поверхностью металла или сплава) с поверхности полностью удаляют остатки оксидов химическим или электрохимическим методом, как рекомендовано в прил. 1 и 2.

По формуле (2.2) рассчитывают скорость коррозии по отрицательному показателю изменения массы  $K_m^-$ , а также при известном химическом составе образовавшегося оксида (например, состав продуктов коррозии при окислении титана) рассчитывают  $K_m^-$  из  $K_m^+$  по формуле (2.3) и глубинный показатель коррозии по формуле (2.12).

Пользуясь справочными данными (прил. 5), вычисляют для оксида металла и оксида легирующего компонента соотношение Пиллинга — Бедвортса; отмечают, удовлетворяет ли оксид металла и оксиды компонентов сплава условию сплошности; делают заключение о жаростойкости металла и влиянии на него данного легирующего компонента.

**Зависимость скорости окисления от температуры и определение энергии активации процесса окисления** производят также гравиметрическим методом. Подготовка образцов и ход эксперимента описаны выше.

Влияние температуры на скорость газовой коррозии находится в прямой связи с соответствующими изменениями константы скорости химической реакции и коэффициента диффузии. Константа скорости гетерогенной химической реакции (газовой коррозии) и коэффициент диффузии растут с повышением температуры по экспоненциальному закону. Таким образом, повышение температуры должно влиять на скорость окисления металлов по аналогичному закону.

В случаях, не осложненных побочными обстоятельствами, зависимость скорости газовой коррозии металлов от температуры выражается уравнением

$$K_{\text{вес}}^+ = A \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (2.29)$$

где  $K_{\text{вес}}^+$  — положительный весовой показатель коррозии, рассчитываемый по формуле (2.1), либо из полученных значений привеса образца, или по убыли образца, как описано выше, г/(м<sup>2</sup>·ч);  $A$  — постоянная, формально равная  $K_{\text{вес}}^+$  при темпе-

ратуре, равной бесконечности, или  $1/T = 0$ ;  $Q$  — теплота активации, Дж/моль;  $R = 8,31$  Дж/(моль·К) — газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура, К.

Уравнение (2.29) применяется во многих случаях химической коррозии, в том числе и при газовой коррозии металлов, и может быть преобразовано к виду

$$\lg K_{\text{век}}^+ = \lg A - \frac{Q}{2,303RT}. \quad (2.30)$$

По результатам, полученным в ходе эксперимента, рассчитывают  $K_{\text{век}}^+$  и строят график зависимости  $\lg K_{\text{век}}^+ = f(1/T)$  (см. рис. 2.10), который представляет собой прямую или в ряде случаев ломаную линию, каждый излом которой соответствует изменениям, происходящим в самом металле или в слое окислы. Из графика по методике определяют теплоту активации процесса окисления  $Q$ .

Зависимость (2.30) удобна для графического нахождения скорости газовой коррозии при любой температуре. Она же может быть использована и для определения постоянных  $A$  и  $Q$  уравнения (см. рис. 2.10) из опытных данных:

$$\lg A = \lg K_{\text{век}}^+ \text{ при } 1/T = 0,$$

$$Q = -2,303R \operatorname{tg} \alpha = 2,303R \operatorname{tg} \beta,$$

где  $\alpha$  — угол, образуемый прямой  $\lg K_{\text{век}}^+ = f(1/T)$  с положительным направлением оси  $X$ ;  $\beta$  — то же, с отрицательным направлением оси  $X$ .

В выводах приводят эмпирическую формулу температурной зависимости скорости газовой коррозии с найденными коэффициентами.

**Законы роста окисной пленки во времени** и ее характеристики при высокотемпературной газовой коррозии металлов и сплавов определяют по изменению веса образцов в процессе окисления при заданной температуре. Подготовку образцов осуществ-



вляют по методике, описанной выше. Марку стали или сплава, температуру испытаний и временные интервалы выбирают в зависимости от цели исследований. При различном времени выдержки в печи (число параллельных опытов не менее трех) гравиметрическим методом определяют изменение веса образца. Если известен химический состав образовавшейся окалины, производят точный расчет окислившегося металла по формулам (2.2), (2.3). При исследовании легированных сталей и сплавов титана определение состава окислов легирующих компонентов представляет определенные трудности.

На основании экспериментальных данных строят графики зависимости удельного изменения веса образцов в процессе окисления  $\Delta m/s = f(\tau)$  и толщины оксидной пленки  $h = f(\tau)$  от времени окисления. С помощью графического дифференцирования определяют для какого-либо значения времени  $\tau$  истинную скорость окисления  $dm/(sd\tau)$  и сопоставляют со средней скоростью коррозии за время окисления. Рассчитывают глубинный показатель коррозии по уравнениям (2.8), (2.12).

Графики спрямляют в соответствующих координатах « $h-\tau$ », « $\lg h - \lg \tau$ », « $\tau/h - h$ », « $h - \lg(\alpha\tau + 1)$ » (см. рис. 2.7, 2.8, 2.9), используя одно из возможных уравнений, а также определяют из графиков постоянные коэффициенты найденной эмпирической формулы. Расчеты производят методом наименьших квадратов с помощью ПК. Рассчитывают по эмпирической формуле изменение веса образца при заданных значениях времени и оценивают их правильность, сопоставляя с результатами взвешивания. При экстраполяции времени на 1 год толщина оксидной пленки, рассчитанная по полученной эмпирической формуле, должна соответствовать глубинному показателю коррозии  $K_{\Pi}$ , мм/год, рассчитанному из выражений (2.8), (2.12).

По критерию Пиллинга — Бедвортса определяют, обладает (является) ли сформировавшаяся на поверхности образца пленка защитными свойствами, приводят кинетическое уравнение, описывающее закон роста оксидной пленки на поверх-

ности изучаемого металла во времени при заданной температуре (линейному, параболическому, логарифмическому с указанием размерности констант скорости окисления), формулируют представления о механизме окисления, контролирующем факторе процесса, отмечают результаты проверки правильности эмпирических формул и экспериментальных результатов.

### **Вопросы для самопроверки**

1. Что такое жаростойкость металлов и сплавов?
2. По какому закону происходит рост пористой оксидной пленки?
3. Какие металлы при газовой коррозии образуют незащитную оксидную пленку?
4. Чем определяются защитные свойства пленки при газовой коррозии?
5. Чем ограничено применение гравиметрического метода для изучения жаростойкости металлов?
6. С какой целью проводят испытания на жаростойкость образцов с различной концентрацией легирующих компонентов?
7. Какие пленки принято называть защитными?
8. Чем отличается химическое сродство металла к окислителю и термодинамическая устойчивость продуктов коррозии?
9. На основе каких теорий проводят выбор легирующих компонентов для повышения жаростойкости металлов?
10. Какие оксиды называются шпинелями? В чем причины их повышенной защитной способности?
11. Какие требования предъявляются теориями жаростойкого легирования к легирующим компонентам?

---

## Список рекомендуемой литературы

---

Авдеенко А. П. Коррозия и защита металлов : краткий курс лекций / А. П. Авдеенко, А. Е. Поляков. — Краматорск : ДГМА, 2003. — 104 с.

Ангал Р. Коррозия и защита от коррозии : учеб. пособие: пер. с англ. / Р. Ангал. — Долгопрудный : Издательский Дом «Интеллект», 2014. — 344 с.

Апраксина Л. М. Коррозия металлов и методы оценки их химической стойкости : учеб.-методическое пособие / Л. М. Апраксина, В. Я. Сигаев. — Санкт-Петербург : СПб ГТУРП, 2008. — 45 с.

ГОСТ 5272—68. Коррозия металлов. Термины. Классификатор государственных стандартов [Электронный ресурс]. — Москва, 2018. — Режим доступа: [https://standartgost.ru/0/2876-edinaya\\_sistema\\_zaschity\\_ot\\_korrozii\\_i\\_stareniya](https://standartgost.ru/0/2876-edinaya_sistema_zaschity_ot_korrozii_i_stareniya). — Загл. с экрана.

ГОСТ 9.908—85. Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы и сплавы. Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости. Общероссийский классификатор стандартов [Электронный ресурс]. — Режим доступа: [https://standartgost.ru/0/2876-edinaya\\_sistema\\_zaschity\\_ot\\_korrozii\\_i\\_stareniya](https://standartgost.ru/0/2876-edinaya_sistema_zaschity_ot_korrozii_i_stareniya). — Загл. с экрана.

ГОСТ 9.905—2007. Единая система защиты от коррозии и старения. Методы коррозионных испытаний. Общие требования. Общероссийский классификатор стандартов [Электронный ресурс]. — Режим доступа: [https://standartgost.ru/0/2876-edinaya\\_sistema\\_zaschity\\_ot\\_korrozii\\_i\\_stareniya](https://standartgost.ru/0/2876-edinaya_sistema_zaschity_ot_korrozii_i_stareniya). — Загл. с экрана.

ГОСТ 9.907—2007. Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы, сплавы, покрытия металлические. Методы удаления продуктов коррозии после коррозионных испытаний.

Общероссийский классификатор стандартов [Электронный ресурс]. — Режим доступа: [https://standartgost.ru/0/2876-edinaya\\_sistema\\_zaschity\\_ot\\_korrozii\\_i\\_stareniya](https://standartgost.ru/0/2876-edinaya_sistema_zaschity_ot_korrozii_i_stareniya). — Загл. с экрана.

Жук Н. П. Курс теории коррозии и защиты металлов : учеб. пособие / Н. П. Жук. — Москва : Металлургия, 2006. — 472 с.

Исаев Н. И. Теория коррозионных процессов : учебник для вузов / Н. И. Исаев. — Москва : Металлургия, 1997. — 368 с.

Коррозия конструкционных материалов : справочник : в 2 кн. / В. В. Батраков [и др.]. — Москва: Интермет Инжиниринг, 2000. — 344 с.

Мальцева Г. Н. Коррозия и защита оборудования от коррозии : учеб. пособие / Г. Н. Мальцева ; под ред. С. Н. Виноградова. — Пенза : Изд-во Пензенского гос. ун-та, 2000. — 55 с.

Неверов А. С. Коррозия и защита металлов : учеб. пособие / А. С. Неверов, Д. А. Радченко, М. И. Цирлин. — Минск : Вышшаяшая школа, 2007. — 215 с.

Ракоч А. Г. Коррозия и защита металлов: газовая коррозия металлов : курс лекций / А. Г. Ракоч, Ю. А. Пустов, А. А. Гладкова. — Москва : Издательский Дом МИСиС, 2013. — 56 с.

Семенова И. В. Коррозия и защита от коррозии / И. В. Семенова. — Москва : Физматлит, 2002. — 232 с.

Структура и коррозия металлов и сплавов : атлас / И. Я. Сокол [и др.]. — Москва : Металлургия, 1989. — 400 с.

Томашов Н. Д. Теория коррозии и коррозионно-стойкие конструкционные сплавы : учеб. пособие для вузов / Н. Д. Томашов, Г. П. Чернова. — Москва : Металлургия, 1986. — 359 с.

Улиг Г. Г. Коррозия и борьба с ней / Г. Г. Улиг, Р. У. Ревин. — Ленинград : Химия, 1989. — 344 с.

Ульянин Е. А. Высоколегированные коррозионно-стойкие стали / Е. А. Ульянин, Т. В. Свистунова, Ф. Л. Левин. — Москва : Металлургия, 1987. — 254 с.

Фомин Г. С. Коррозия и защита от коррозии. Энциклопедия международных стандартов / Г. С. Фомин. — Москва : ИПК Изд-во стандартов, 1999. — 508 с.

# Приложение 1

## Химические способы очистки поверхности металлов от продуктов коррозии

Код по ISO 8407	Материал	Реактивы	Время, мин	Температура, °С	Примечание
С. 1.2	Алюминий и его сплавы	Азотная кислота конц. ( $\text{HNO}_3$ ), плотность 1,42	1–5	20–25	Удаляют посторонние осадки и объемные продукты коррозии во избежание реакций, в результате которых может растворяться основной металл
С. 2.3	Медь и ее сплавы	100 мл конц. $\text{H}_2\text{SO}_4$ плотн. 1,84 + до 1000 мл дист. воды	1–3	20–25	Удаляют объемные продукты коррозии для сведения к минимуму переосаждения меди на поверхности образца
С. 3.2	Железо и сталь	50 г $\text{NaOH}$ + 200 г $\text{Zn}$ гранулы или стружка, 1000 мл дистил. воды	30–40	80–90	—
С. 7.1	Нержавеющие стали	—	20	60	—
С. 9.2	Цинк и его сплавы	—	2–5	70	—

## Приложение 2

### Электрохимические способы удаления продуктов коррозии

Код по ИСО 8407	Материал	Реактивы	Время, мин	Температура, °С	Примечания
Е 1.1	Железо, чугун, сталь	75 г гидроокиси натрия (NaOH); 25 г сернокислого натрия ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ); 75 г углекислого натрия ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ); дистиллированная вода до 1000 мл	20–40	20–25	Катодная обработка с плотностью тока 100–200 А/м <sup>2</sup> . Анод — уголь, платина или нержавеющая сталь
Е 3.1	Медь и ее сплавы	7,5 г хлористого калия (KCl); дистиллированная вода до 1000 мл	1–3	20–25	Катодная обработка с плотностью тока 100 А/м <sup>2</sup> . Анод — уголь или платина
Е 4.2	Цинк и кадмий	100 г гидроокиси натрия (NaOH); дистиллированная вода до 1000 мл	1–2	20–25	Катодная обработка с плотностью тока 100 А/м <sup>2</sup> . Перед погружением образец должен быть активирован. Анод — уголь, платина или нержавеющая сталь. Анод — уголь или нержавеющая сталь

## Приложение 3

### Меры безопасности при выполнении работ

---

Для обеспечения безопасности работы в лаборатории коррозии и защиты металлов необходимо строго выполнять правила по технике безопасности и внимательно относиться к указаниям руководителя.

При выполнении ряда работ настоящего учебно-методического пособия используются легковоспламеняющиеся жидкости, концентрированные кислоты. Кислоты при попадании в глаза могут вызвать потерю зрения, а при попадании на кожу — ожоги. Растворы кислот, особенно серной, при попадании на одежду приводят ее в негодность.

При выполнении работы следует строго выполнять следующие правила:

1. Работать в лаборатории только в халате; не класть личные вещи на лабораторный стол, а убирать их в специально отведенные места.

2. Не принимать пищу и воду во время работы в лаборатории.

3. Каждый реактив, прибор, емкость и приспособление для работы должны иметь свое постоянное место хранения. По окончании работы установку необходимо привести в начальное положение. Все принадлежности к установке надо положить на свое место, посуду вымыть. Нельзя оставлять даже на короткое время химические реактивы, различные пробы, промывные воды, растворы без этикеток или в местах, для них не предназначенных, так как это может привести к тяжелым несчастным случаям.

4. Легковоспламеняющиеся жидкости, органические растворители беречь от открытого огня; при обезжиривании образцов

использовать небольшие дозы этих веществ и немедленно закрывать емкость пробкой.

5. Работы, связанные с применением концентрированных кислот, выполнять только в вытяжных шкафах, оборудованных специальной вентиляцией.

6. При переливании раствора из сосуда в сосуд пользоваться воронками и не проливать жидкости; воронки, мензурки, мерные цилиндры после использования ополаскивать большим количеством воды.

7. При составлении растворов кислот или их смесей пользоваться защитными очками; при этом во избежание разбрызгивания тяжелую жидкость вливать в более легкую (кислоту в воду, серную кислоту — в азотную и т. п.); смешивать горячую кислоту с горячей водой *совершенно недопустимо*, так как в этом случае происходит бурное выбрасывание жидкости из сосуда.

8. Жидкость, разлитую на стол или на пол, немедленно удалять сухой тряпкой, а затем тряпкой, обильно смоченной водой, защитив руки резиновыми перчатками.

9. При ожогах кислотами следует как можно быстрее и тщательнее (в течение 10–15 минут) промыть пораженное место струей чистой воды. При необходимости пораженные кислотой участки кожи нейтрализовать слабым раствором соды (3 %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ); брызги кислот, попавшие на одежду, следует нейтрализовать гидроокисью аммония.

10. Категорически запрещается включать электроприборы мокрыми руками.

11. При обезжиривании образцов с помощью органических растворителей использовать небольшие объемы этих веществ и немедленно закрывать склянку пробкой.

12. При заполнении электролитических ключей и приготовлении растворов следует пользоваться резиновой грушей, категорически запрещается набирать растворы в пипетки ртом.

13. Во избежание ожогов нельзя брать голыми руками неостывшие тигли, образцы и т. п.



14. По окончании работы установку необходимо привести в исходное состояние, все принадлежности к установке разложить на свои места, а посуду вымыть.

15. Обо всех несчастных случаях надо немедленно сообщать дежурному преподавателю.

Правилами внутреннего распорядка УрФУ запрещается курение в стенах университета. Во время работы в физико-химических лабораториях **курение категорически запрещается!**

Более подробно с правилами техники безопасности необходимо ознакомиться в инструкциях, существующих в лаборатории коррозионно-электрохимических исследований, разработанных для конкретных видов работ.

## Приложение 4

### Требования к оформлению отчета

---

Отчет состоит из следующих разделов:

1. В разделе «**Введение**» на основе теоретического введения к исследовательской работе кратко излагается сущность изучаемого коррозионно-электрохимического явления или процесса, элементы теории, используемые в лабораторной работе, и указывается ее цель.

2. Раздел «**Методика**» содержит краткое определение метода изучения данного явления (процесса) и принципиальную схему установки, применяемую в работе.

3. Раздел «**Результаты опытов и их обсуждение**» содержит:

- а) первичные результаты опытов;
- б) обработку опытных данных, включающую расчет по формулам, построение графиков и математическую обработку данных с определением ошибки эксперимента;
- в) анализ результатов экспериментов с привлечением рекомендованной литературы, включающий трактовку полученных данных и их соответствия теоретически ожидаемому результату, как-то: термодинамический анализ возможных явлений и их соответствие реальным процессам; анализ кинетики протекания процессов (количество и вид одновременно протекающих реакций, лимитирующие стадии реакций, область применения кинетических уравнений).

4. В разделе «**Выводы**» сформулированы в виде тезисов основные результаты работы, дано заключение сути изученных явлений в соответствии с целью исследования.

## Приложение 5

### Плотность металлов и их окислов

Формула	г/см <sup>3</sup>	Формула	г/см <sup>3</sup>	Формула	г/см <sup>3</sup>
Al	2,70	MnO	5,45	SnO <sub>2</sub>	7,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (рекс)	3,9	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	4,86	Ta	16,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ромб)	4,0	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,50	Ta <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	7,35
Cd	8,64	MnO <sub>2</sub>	5,03	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	8,74
CdO <sub>(куб)</sub>	8,15	Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	2,4	Ti	4,50
CdO <sub>(ам)</sub>	6,95	Mo	10,2	TiO	4,93
Co	8,9	MoO <sub>2</sub>	4,52	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,6
CoO	6,47	MoO <sub>3</sub>	4,50	TiO <sub>2</sub> (анатаз)	3,84
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	6,07	Nb	8,4	TiO <sub>2</sub> (брукит)	4,17
Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,18	NbO	6,27	TiO <sub>2</sub> (рутил)	4,26
Cr	6,92	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4,6	V	5,87
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,21	Ni	8,90	V <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5,76
CrO <sub>3</sub>	2,70	NiO	1,91	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,87
Cu	8,92	Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,83	V <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	4,34
Cu <sub>2</sub> O	6,0	Pb	11,34	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3,36
CuO	6,4	Pb <sub>2</sub> O	8,34	W	19,3
Fe	7,86	PbO <sub>(тетр)</sub>	9,53	WO <sub>2</sub>	12,11
FeO	5,7	PbO <sub>(ромб)</sub>	8,0	WO <sub>3</sub>	7,16
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	5,2	PbO <sub>(ам)</sub>	9,4	Zn	7,14
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,24	PbO <sub>2</sub>	9,38	ZnO <sub>(рекс)</sub>	5,61
Mg	1,74	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	9,1	ZnO <sub>(ам)</sub>	5,47
MgO	3,65	Sn	7,28	Zr	6,4
Mn	7,2	SnO	6,45	ZrO <sub>2</sub>	5,49

---

# Оглавление

---

<b>Введение .....</b>	<b>3</b>
<b>1. Методы коррозионных исследований .....</b>	<b>5</b>
1.1. Характеристика методов исследования коррозии.....	5
1.2. Классификация методов коррозионных испытаний .....	7
1.2.1. Качественные и количественные показатели коррозионного разрушения металлов .....	8
1.2.2. Сравнительность коррозионных исследований.....	10
1.3. Обработка результатов измерений .....	13
1.4. Приборы для исследований поверхности коррозионного разрушения металлов и сплавов .....	14
1.5. Электрохимические методы исследования, основы термодинамики и кинетики электрохимических процессов.....	16
1.5.1. Получение поляризационных кривых.....	17
1.5.2. Установки для электрохимических исследований ...	23
1.5.2.1. Электрохимические ячейки .....	23
1.5.2.2. Электроды сравнения .....	30
1.5.2.3. Измерительная аппаратура для изучения процессов коррозии .....	33
1.5.2.4. Общие требования к подготовке электролита, материалу электрода и состоянию его поверхности .....	35
<b>2. Экспериментальные методы исследований     процессов коррозии .....</b>	<b>42</b>
2.1. Диагностика коррозионных разрушений металлических материалов.....	42
2.1.1. Классификация коррозионных процессов .....	43
2.1.2. Показатели коррозионного разрушения металлов и сплавов .....	50
2.1.2.1. Качественные показатели коррозионного разрушения .....	50
2.1.2.2. Количественные показатели коррозионного разрушения.....	51

2.1.2.3. Определение скорости коррозионного разрушения по изменению веса образца.....	51
2.1.2.4. Определение скорости коррозии по изменению геометрических параметров корродирующей поверхности.....	53
2.1.3. Методика проведения испытаний коррозионного поведения металлических материалов .....	59
2.1.3.1. Материалы и методика исследований .....	59
2.1.3.2. Порядок проведения работы .....	61
Вопросы для самопроверки .....	63
2.2. Газовая коррозия .....	64
2.2.1. Законы роста пленок на металлах.....	68
2.2.1.1. Рост пористой (незащитной) пленки на поверхности металла в процессе газовой коррозии .....	70
2.2.1.2. Рост сплошной защитной пленки на поверхности металла .....	73
2.2.2. Влияние различных факторов на скорость газовой коррозии.....	83
2.2.3. Способы защиты металлов от газовой коррозии ....	86
2.2.4. Методика проведения исследований жаростойкости металлов.....	90
2.2.4.1. Материалы исследования.....	91
2.2.4.2. Порядок проведения работы .....	92
Вопросы для самопроверки .....	96
<b>Список рекомендуемой литературы .....</b>	<b>97</b>
Приложение 1. Химические способы очистки поверхности металлов от продуктов коррозии .....	99
Приложение 2. Электрохимические способы удаления продуктов коррозии.....	100
Приложение 3. Меры безопасности при выполнении работ....	101
Приложение 4. Требования к оформлению отчета .....	104
Приложение 5. Плотность металлов и их окислов.....	105

*Учебное издание*

**Росина** Наталья Георгиевна,  
**Попов** Николай Артемьевич,  
**Жилякова** Мария Артемьевна,  
**Корелин** Андрей Викторович

## **КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ**

**В 2 частях**

**Часть 1**

**Методы исследований коррозионных процессов**

Редактор И. В. Коршунова  
Верстка О. П. Игнатьевой

Подписано в печать 14.03.2019. Формат 60×84/16.  
Бумага офсетная. Цифровая печать. Усл. печ. л. 6,3.  
Уч.-изд. л. 5,2. Тираж 50 экз. Заказ 106

Издательство Уральского университета  
Редакционно-издательский отдел ИПЦ УрФУ  
620049, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 5  
Тел.: +7 (343) 375-48-25, 375-46-85, 374-19-41  
E-mail: rio@urfu.ru

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ  
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4  
Тел.: +7 (343) 358-93-06, 350-58-20, 350-90-13  
Факс: +7 (343) 358-93-06  
<http://print.urfu.ru>



